

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Studio ed ottimizzazione tecnico-economica
di un processo *Carbon Capture and Storage***



Relatore

Prof. Davide Fissore

Co-relatore

Ing. Baldassare Sciacca

Candidato

Ludovica Salerno

Marzo 2022

*Alla mia famiglia,
a Pierpaolo,
grazie,
per esserci stati,
ogni giorno.*

*“When you've been fighting for it all your life
You've been struggling to make things right
That's how a superhero learns to fly
Every day, every hour, turn the pain into power.*

*When you've fighting for it all your life
You've been working every day and night
That's how a superhero learns to fly
Every day, every hour, turn the pain into power”.*

“Superheroes”, The Script.

1	Introduzione	1
1.1	Tecnologie di cattura della CO ₂	2
1.2	Cattura pre-combustione	3
1.3	Cattura attraverso processi di ossi-combustione	4
1.4	Cattura post-combustione	5
1.5	Analisi dei metodi di post-combustione	5
1.5.1	Assorbimento	6
1.5.2	Adsorbimento	8
1.5.3	Separazione tramite membrane	10
1.5.4	Separazione tramite processi criogenici	11
1.6	Trasporto della CO ₂	12
1.7	Stoccaggio della CO ₂	13
1.7.1	Confinamento geologico in giacimenti di olio esausti e EOR	13
1.7.2	Confinamento in giacimenti di gas e EGR	13
1.8	Scopo della Tesi	14
2	Metodologie di calcolo	17
2.1	Software utilizzato per la simulazione di processo	18
2.2	Determinazione del meccanismo di cattura	18
2.3	Determinazione della tipologia di solvente	18
2.4	Determinazione della composizione della corrente in ingresso al processo	19
2.5	Raffreddamento del <i>flue gas</i>	21
2.5.1	PRO II	21
2.6	Flash pre-assorbimento	22
2.6.1	PRO II	23
2.7	Ingresso del solvente e determinazione della sua portata	24
2.8	Colonna di assorbimento	26
2.8.1	Tipologia di colonna	27
2.8.2	Modello per il trasferimento di materia	28
2.9	Dimensionamento della colonna di assorbimento	30
2.9.1	Stima del numero di stadi	30
2.9.2	Stima del diametro della colonna	34
2.9.3	Calcolo di H _{OG} e dell'altezza del riempimento	37
2.9.4	PRO II	40
2.10	Colonna di desorbimento	41
2.11	Dimensionamento della colonna di desorbimento	42
2.11.1	Stima del numero di stadi	42

2.11.2	Stima del diametro della colonna.....	42
2.11.3	Calcolo di H_{OG} e dell'altezza del riempimento	43
2.11.4	PRO II	44
2.12	Scambiatore di calore	45
2.12.1	Dimensionamento dello scambiatore di calore.....	45
2.12.2	PRO II	53
2.13	<i>Flash</i> pre-desorbimento.....	54
2.13.1	PRO II	54
2.14	Tubazioni.....	55
2.14.1	Tubazioni con flussi monofasici	56
2.14.2	Tubazioni con flussi bifasici.....	57
2.15	Dimensionamento delle valvole di interconnessione tra le due colonne	58
2.15.1	PRO II	60
2.16	Dimensionamento della pompa a valle dello <i>stripper</i>	61
2.16.1	PRO II	64
2.17	Purificazione e compressione della CO_2	65
2.18	Stima di <i>Capex</i> , <i>Opex</i> e IRR.....	67
2.18.1	Stima del <i>Capex</i>	68
2.18.2	Stima dell' <i>Opex</i>	69
2.18.3	<i>Internal rate of return</i> (IRR)	69
3	Risultati e discussione.....	71
3.1	Sezione di <i>Acid Gas Removing</i> (AGR)	71
3.1.1	<i>Air-cooler</i> AC-1	72
3.1.2	Separatore adiabatico F-1	73
3.1.3	Colonna di assorbimento COL-1	74
3.1.4	Valvola V-1.....	77
3.1.5	Scambiatore di calore HX-1	78
3.1.6	Separatore adiabatico F-2	80
3.1.7	Colonna di desorbimento.....	82
3.1.8	Ottimizzazione per il recupero di acqua	83
3.1.9	Pompa P-2, fase di <i>make-up</i> e chiusura del ciclo AGR.....	87
3.2	Unità di purificazione.....	89
3.3	Liquefazione dell'ammoniaca e compressione della CO_2	91
3.4	Valutazione economica del processo CCS	92
3.4.1	Colonna di assorbimento e di <i>stripping</i>	93
3.4.2	Scambiatore di calore HX-1	95

3.4.3	Tubazioni.....	97
3.4.4	Valvola V-1.....	100
3.4.5	Pompa P-2.....	101
3.4.6	Compressori.....	102
3.4.7	Calcolo del <i>Capex</i>	102
3.4.8	Calcolo dell' <i>Opex</i>	106
3.4.9	<i>Revenue</i>	109
3.4.10	<i>Internal Rate of Return (IRR)</i>	109
4	Conclusioni	111
5	Bibliografia	113
6	Ringraziamenti	116

1 Introduzione

La comunità scientifica è unanime nello stabilire che le attività antropiche sono le responsabili della crisi climatica globale, la quale sarà il problema più critico che la società odierna e quella futura si ritroveranno ad affrontare. La frequenza degli eventi climatici disastrosi, i cambiamenti comportamentali di molte specie animali e vegetali, nonché le evidenze strumentali, non ammettono interpretazioni: la crisi climatica è ormai una certezza¹.

Nei documenti ufficiali, il *Climate Panel* dell'Onu ha dichiarato che essa è direttamente correlabile all'uso elevato di combustibili fossili degli ultimi 50 anni². Tale affermazione è stata ulteriormente confermata da uno studio focalizzato sulle cause del riscaldamento globale, da cui risulta evidente come il consumo di combustibili fossili, le emissioni e l'aumento della temperatura terrestre siano strettamente correlati (**Figura 1**).

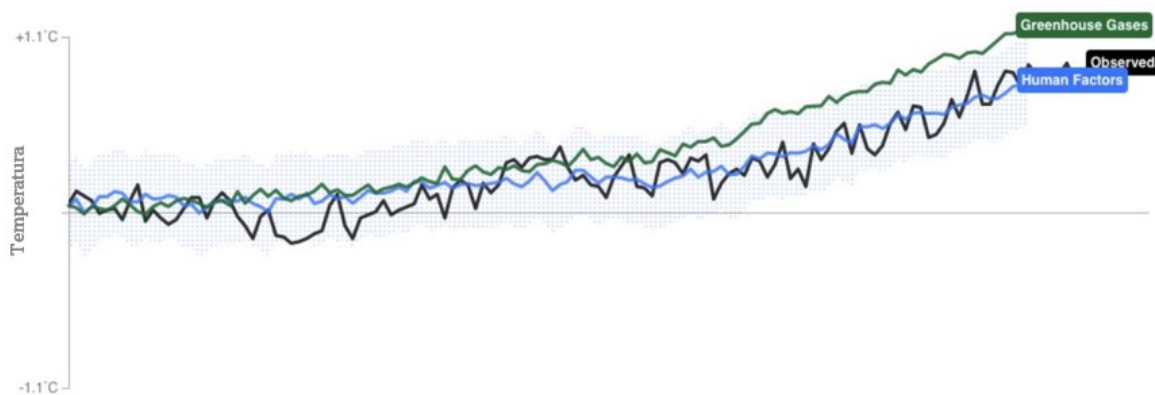


Figura 1. Rappresentazione del legame tra l'uso di combustibili fossili, le emissioni di gas e l'aumento della temperatura globale. Fonte: <https://energy.lifegate.it/blog-gas-e-luce/fossili-riscaldamento-globale-clima/>, con modifiche.

Dall'avvento della rivoluzione industriale ad oggi, infatti, il fabbisogno di petrolio, pet coke, carbone ed oli combustibili è cresciuto notevolmente. Secondo i dati dell' *European Environment Agency*, la principale causa di questa eccessiva domanda è legata alla necessità di energia elettrica, al settore dell'autotrazione e dei trasporti e, non di meno, alla produzione industriale³.

Il problema dell'inquinamento legato ai combustibili fossili deriva dal fatto che, se da una parte consentono di ricavare energia mediante la loro combustione, dall'altra producono molecole ad alto tenore di carbonio che vengono rilasciate in atmosfera in forma ossidata, come ad esempio la CO₂. Non a caso, secondo *l'Ipcc Summary for Policymakers*, bruciare combustibili fossili ha prodotto pressoché i 3/4 dell'anidride carbonica degli ultimi 20 anni⁴.

Il resoconto che emerge è pertanto il seguente: i combustibili fossili sono responsabili della produzione dell'80% dell'energia mondiale, ma al contempo lo sono anche del rilascio dell'86% delle emissioni correlate alle attività antropiche⁵.

¹ Fonte: <https://www.wwf.it/cosa-facciamo/clima/cambiamenti-climatici/>.

² Fonte: <https://energy.lifegate.it/blog-gas-e-luce/fossili-riscaldamento-globale-clima/>.

³ Fonte: <https://www.eea.europa.eu/signals/signals-2017/articles/l2019energia-e-il-cambiamento-climatico>

⁴ Fonte: <https://contropiano.org/news/ambiente-news/2021/11/04/la-strada-per-linferno-e-lastricata-di-buone-intenzioni-come-quella-che-porta-a-cop26-0143607>

⁵ Fonte: <https://www.ispionline.it/it/pubblicazione/co2-da-problema-risorsa-29429>.

I gas rilasciati, come CO₂, metano, protossido di azoto e idrofluorocarburi, hanno un potere climalterante e sono la causa diretta del fenomeno scientificamente conosciuto come “effetto serra antropicamente indotto” [1]. Esso si aggiunge all’effetto serra naturale ed è determinato dall’accumulo di GHG (*Green House Gases*) nell’atmosfera, a seguito di cui si forma una sorta di barriera che impedisce la fuga dei raggi UV [2].

Di conseguenza, si osserva un innalzamento della temperatura globale, che l’*Intergovernmental Panel on Climate Change* prevede possa arrivare fino a 5.8 °C entro il 2100 [3]. Molte organizzazioni a livello mondiale, così come tutta la comunità scientifica, concordano quindi sul fatto che, proseguendo verso questa direzione, si rischierà di stravolgere la natura, creando forti squilibri nel comparto biologico, idrico e atmosferico.

Sulla base di queste osservazioni, appare chiaro che le modalità di vita attuali non possono più essere considerate sostenibili e compatibili con l’ecosistema e che sono necessari provvedimenti attivi per limitare i danni fino ad oggi arrecati all’ambiente.

Poiché tra tutti i GHG l’anidride carbonica è quella emessa in maggior misura, l’attenzione è stata rivolta principalmente verso lo studio di strategie atte a diminuirne la concentrazione. Se infatti in epoca preindustriale il suo valore si attestava intorno a 290 ppm, nel 2016 il dato riscontrato è stato di oltre 400 ppm⁶. Lo scenario risulta ancora più preoccupante se si pensa che questa tendenza sia destinata a consolidarsi, a meno di politiche rigide di riduzione.

Alla luce di quanto detto, risulta quindi evidente che le modificazioni climatiche sono un rilevante *key driver* per lo sviluppo di strategie di riduzione delle emissioni di CO₂. La strada da percorrere è definita transizione energetica e consiste nel passaggio da un *trend* focalizzato sui combustibili fossili ad uno ad emissioni di carbonio nulle⁷.

Tuttavia, l’impossibilità di sostituire, almeno nei prossimi anni, quantità massive di combustibili fossili con fonti rinnovabili, rende evidente la necessità di trovare soluzioni che possano limitare gli impatti derivanti dal loro uso e consentire simultaneamente il contenimento della crisi climatica. In questo contesto, le tecnologie di cattura e stoccaggio della CO₂ sono state segnalate come delle possibili soluzioni per intraprendere un percorso nell’ottica “*zero emission*” [4].

1.1 Tecnologie di cattura della CO₂

Al giorno d’oggi più dell’80% della richiesta energetica mondiale è soddisfatta dall’impiego di combustibili fossili, i quali ricoprono un ruolo importante in una vasta scala di settori industriali, come ad esempio quello petrolchimico e dell’autotrazione. Questo contribuisce a rendere sempre più gravoso il problema delle emissioni di gas serra ed in particolare di CO₂, costringendo gli stati a dover adottare provvedimenti efficaci per fronteggiare adeguatamente la crisi climatica globale [5], [6].

Una prima analisi dello scenario appena descritto rende evidente l’impossibilità di auspicare ad una conversione repentina degli impianti già in opera in modo che questi siano in grado di processare forme di energia “non fossile” [7]. Per tale motivo, nel corso degli anni, si è cercato di trovare una soluzione che permettesse l’abbattimento delle emissioni pur senza la necessità di

⁶ Fonte: <https://www.reteclima.it/co2/>.

⁷ Fonte: <https://www.enelgreenpower.com/it/learning-hub/transizione-energetica/cambiamento-climatico-cause-conseguenze>

modificare in toto gli stabilimenti già esistenti [8]. Al contempo, questo ha permesso di intraprendere il percorso di transizione graduale che vede come punto di partenza l'uso di fonti di energia "non rinnovabile" e come obiettivo di arrivo l'impiego esclusivo di fonti "green".

La soluzione si è concretizzata nell'uso dei sistemi *Carbon Capture and Storage (CCS)*, la cui prima fase è la rimozione della CO_2 . Essa consiste nella separazione di biossido di carbonio a partire da correnti gassose o combustibili, in modo tale da sottrarlo all'aliquota rilasciata in atmosfera. Per questa ragione si identifica come un'alternativa di mitigazione rilevante nell'evoluzione globale verso un'economia "low-carbon".

Il processo è stato implementato per la prima volta agli inizi degli anni Settanta - per motivazioni di carattere più economico che ambientalista - e dipende da diversi fattori, quali:

- *Quantità*: con cui si fa riferimento alla percentuale di CO_2 presente nei flue gas. Questo fattore riveste un ruolo importante per l'economia del processo, che spesso può risultare oneroso per via delle concentrazioni molto basse di gas acido presente nei *flue gas*.
- *Pressione*: tanto maggiore è il suo valore nella corrente gassosa da trattare, tanto minori saranno i costi necessari per la cattura dell'anidride carbonica. Questo è dovuto sia al fatto che una pressione più alta implica volumi in gioco ridotti, sia alla possibilità di utilizzare la cattura fisica, che permette di evitare l'uso di solventi ed i costi ad essi associati.

Per quanto concerne l'aspetto prettamente tecnico, la cattura del biossido di carbonio da sorgenti puntuali e concentrate può avvenire attraverso differenti modalità. Attualmente, gli approcci maggiormente rilevanti possono essere catalogati in: processi di cattura pre-combustione, processi di cattura post-combustione e processi di ossi-combustione⁸.

I primi due consistono nella rimozione della CO_2 da una corrente gassosa composta da specie ossidate (post-combustione) o da specie non ossidate (pre-combustione), mentre il terzo approccio opera tale separazione mediante la condensazione del vapore presente [9].

1.2 Cattura pre-combustione

Il processo di cattura della CO_2 pre-combustione avviene previa attuazione di trattamenti sul combustibile, che in genere favoriscono la sua rimozione dal fluido gassoso [10].

Questo metodo viene usualmente applicato in impianti di gassificazione e coinvolge la reazione di un combustibile di origine fossile con ossigeno, aria o vapore per produrre un gas composto principalmente da monossido di carbonio e idrogeno, conosciuto come gas di sintesi (syngas). Successivamente, il CO viene fatto reagire con vapore in un reattore catalitico (water gas shift converter) al fine di ottenere CO_2 e altro H_2 (**Figura 2**). Infine, l'anidride carbonica viene separata tramite processi di distillazione criogenica o assorbimento chimico, mentre il combustibile ricco di idrogeno può essere usato in altre applicazioni, come fornaci, turbine a gas e celle a combustibile [3], [11]

Meccanismo simile viene attuato nel caso in cui si voglia gestire carbone o petrolio, sebbene in questi casi la purificazione del gas prodotto richieda più stadi al fine di rimuovere le eventuali

⁸ Fonte: https://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/adp-mise-enea-2015-2017/combustibili-fossili-e-ccs/rds_par2015-240.pdf

particelle di cenere presenti, altri composti indesiderati come NO_x , SO_x ed eventuali ulteriori impurità.

Questo processo è in genere più complicato di quello di post-combustione, ma presenta il vantaggio di avere un'alta concentrazione di CO_2 e un'alta pressione nella corrente in uscita. Tuttavia, bisogna tener presente che i costi di ampliamento dell'impianto sono molto elevati, quindi il metodo non risulta adatto al *retrofit*. Ciò non esclude comunque che esso possa identificarsi come soluzione per gli impianti di futura concezione.

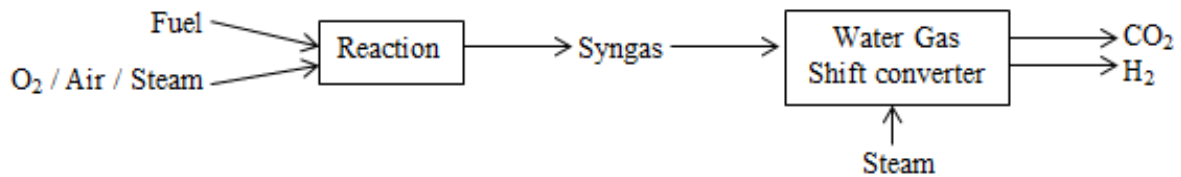


Figura 2. Schema del processo di cattura pre-combustione. Fonte [12], con modifiche.

1.3 Cattura attraverso processi di ossi-combustione

Questa tecnologia prevede che la combustione avvenga in presenza di ossigeno puro anziché aria, così da ottenere un gas ad elevata percentuale di biossido di carbonio (**Figura 3**), vapore acqueo e residui di altre impurezze [13].

Il vantaggio principale di questa applicazione è che i fumi ottenuti presentano un'alta concentrazione di CO_2 (in genere maggiore dell'80%), che viene separata dall'acqua per semplice condensazione. Infine, si prevede uno step di purificazione allo scopo di ottenere anidride carbonica pressoché pura.

Ulteriori benefici apportati dall'utilizzo di tale processo sono [14]:

- la minimizzazione della quantità di NO_x presenti nella corrente finale,
- le alte temperature di fiamma raggiunte,
- la semplice separazione dei gas esausti.

Tuttavia, lo svantaggio principale sta nell'ingente richiesta di ossigeno, la cui separazione dall'aria necessita di grandi capitali d'investimento sia per le attrezzature che per il consumo di energia. Per questo motivo l'*appealing* nei confronti di questa tecnologia è ad oggi molto limitato, sebbene possa risultare un'opzione efficace per adattare le centrali elettriche già esistenti, specialmente quelle che predispongono già impianti per la separazione dell'aria.

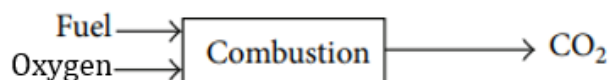


Figura 3. Schema di processo di cattura ossi-combustione. Fonte [12], con modifiche.

1.4 Cattura post-combustione

Il principio delle strategie di post-combustione (**Figura 4**) consiste nella cattura della CO_2 dopo che la reazione sia avvenuta, ma prima che la corrente in uscita venga rilasciata in atmosfera [6]. Generalmente, l'anidride carbonica contenuta nel *flue gas* è presente in una percentuale compresa nel *range* 8-12%, cui si aggiungono acqua, azoto, argon e ossigeno. Per ciò che riguarda le condizioni operative, tale corrente si trova usualmente a pressione atmosferica ed alte temperature, le quali vanno da 320K a 400K [15], [16].

Questa tecnica è considerata una delle più importanti per prevenire e contrastare le emissioni di CO_2 , in quanto non richiede tecnologie onerose come la separazione del syngas, turbine a idrogeno e celle a combustibile[17].

Inoltre, offre agli impianti esistenti una certa flessibilità, in quanto l'infrastruttura destinata alla fase di cattura può essere installata in modo semplice modificando esclusivamente la porzione relativa all'uscita dei gas esausti. Di conseguenza, è possibile bypassare il problema dei grandi investimenti economici e consentire, inoltre, un allungamento della vita degli impianti.

Tuttavia, la necessità di trattare consistenti volumi di gas di combustione potrebbe far sì che la sua applicazione risulti complicata anche nel caso di *retrofitting*. Inoltre, la presenza di residui di impurità all'interno dei fumi genera una perdita di efficienza del processo di rimozione. È stato infatti registrato un aumento notevole dei costi per ottenere un grado elevato di purezza (maggiore del 95%) [13].

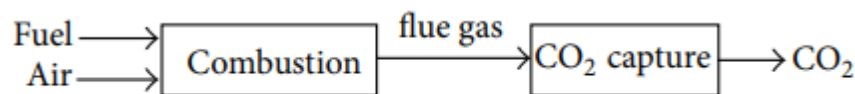


Figura 4. Schema di processo di cattura post-combustione. Fonte [12], con modifiche.

1.5 Analisi dei metodi di post-combustione

Sulla base di considerazioni economiche e ambientali risulta quindi necessario applicare tecnologie efficienti per la separazione della CO_2 , che prevedano al contempo bassi costi operativi e modesti consumi energetici. Attualmente sono disponibili diverse tecniche di cattura post-combustione della CO_2 (**Figura 5**):

- Assorbimento,
- Adsorbimento,
- separazione criogenica,
- separazione tramite membrane.

Di seguito verranno effettuati degli approfondimenti.

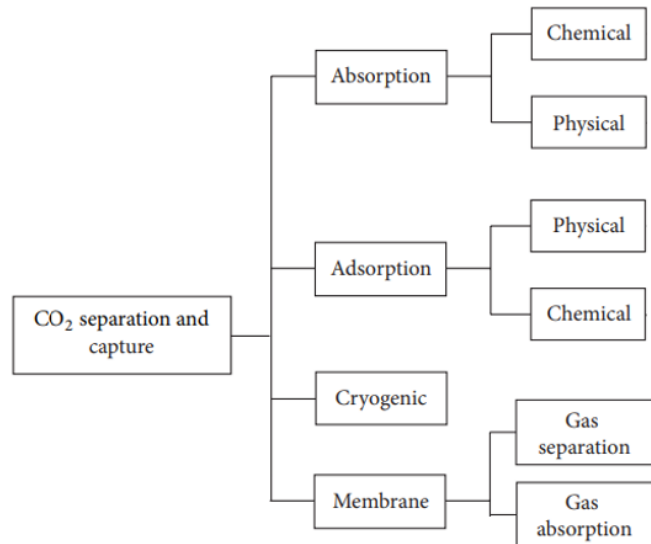


Figura 5. Schema dei processi disponibili per la cattura post-combustione della CO₂. Fonte [12], con modifiche.

1.5.1 Assorbimento

Il meccanismo alla base dell'assorbimento fu inventato nel 1930 da Bottoms, il quale brevettò un processo attraverso cui era possibile rimuovere le impurità da una corrente di gas naturale. Questa tecnologia prese il nome di *amine scrubbing process*, e risulta analoga a quella attualmente usata per catturare la CO₂.

L'assorbimento consiste, infatti, nella separazione dell'anidride carbonica grazie al contatto tra una corrente gassosa ed una soluzione liquida. Nell'eventualità in cui avvengano reazioni chimiche tra il gas ed il solvente è poi possibile che si ottengano ulteriori prodotti [18].

Tale metodo di separazione permette di ottenere una corrente gassosa ad alto grado di purezza, tipicamente maggiore del 98%, motivo per cui risulta ad oggi la tecnica di cattura della CO₂ più utilizzata in post-combustione.

Lo schema di processo (Figura 6) può essere suddiviso in due sezioni:

- quella dedicata all'*absorber*, dove i fumi esausti sono sottoposti al lavaggio chimico,
- e quella dedicata allo *stripper*, dove invece si ha la rigenerazione del solvente.

Le modalità con cui avviene sono le seguenti.

Al termine della combustione, la corrente gassosa viene immessa dal fondo della colonna di assorbimento (*absorber*) e sale lungo di essa incontrando una serie di piastre forate o pellet. Simultaneamente, la corrente liquida contenente il solvente entra dalla sommità e scende in contro-corrente, cioè in direzione opposta a quella dei gas combustibili. A seguito del contatto tra le fasi avverrà una reazione chimica che, unitamente alla bassa temperatura e l'alta pressione, consente la cattura della CO₂.

A questo punto si individuano due correnti:

- quella del *lean-gas*, cioè la miscela gassosa privata dell'anidride carbonica, che può essere quindi rilasciata in atmosfera;
- quella del *rich-solvent*, cioè della soluzione liquida ricca di solvente e CO₂ che deve essere rigenerata.

Il meccanismo di rigenerazione è definito *stripping termico* e avviene in condizioni esattamente opposte a quelle dell'assorbimento, ovvero ad alta temperatura e a bassa pressione. Durante tale processo l'apporto continuo di calore è fornito da un *reboiler*, cioè attraverso vapore che consente la rottura dei legami chimici formatisi precedentemente nell'*absorber*. Si individuano quindi nuovamente due correnti:

- quella gassosa contenente CO_2 ad alto grado di purezza, che viene inviata ad una successiva fase di purificazione o ad altre applicazioni,
- quella del *lean-solvent*, cioè del solvente rigenerato che può essere reimmesso nell'*absorber* per essere riutilizzato.

Tra l'*absorber* e lo *stripper* è poi presente uno scambiatore, il quale consente di operare un recupero termico: la corrente liquida in entrata alla seconda colonna si riscalda sfruttando il calore del fluido rigenerato, che contestualmente si raffredda.

Per quanto concerne i solventi, è di fondamentale importanza tenere in considerazione che una loro frazione viene persa durante il processo, motivo per cui è necessario operare un *make-up*. Esso consiste nell'introduzione periodica di una quantità di solvente che possa compensare eventuali perdite dovute sia alla degradazione chimica, causata dalla presenza di NO_x o SO_x che impediscono la rigenerazione, che alla degradazione termica, causata invece da trascinamento o evaporazione.

Questo rende evidente il motivo per cui sono richieste quantità massive di solvente, la cui conseguenza diretta è l'ingente aumento dei costi di esercizio ed installazione, nonché un abbassamento dell'efficienza energetica.

Tipicamente, i solventi maggiormente impiegati sono le ammine, le quali presentano un'alta selettività ed affinità nei confronti della molecola di anidride carbonica [19].

Tuttavia, nonostante gli ottimi risultati in termini di cattura di CO_2 , il loro utilizzo comporta numerosi svantaggi. Un primo inconveniente associato al loro uso è quello della volatilità, a seguito di cui si possono avere grosse perdite di solvente in fase di *stripping*. In secondo luogo, è necessario tenere conto della corrosività, generalmente dovuta all'instaurarsi di reazioni chimiche con residui di NO_x ed SO_x : queste generano una degradazione dei materiali di cui è composto l'intero *equipment*, tipicamente l'acciaio al carbonio. Infine, è necessario considerare i costi di rigenerazione, legati alle grandi quantità di energia richieste per la produzione del calore.

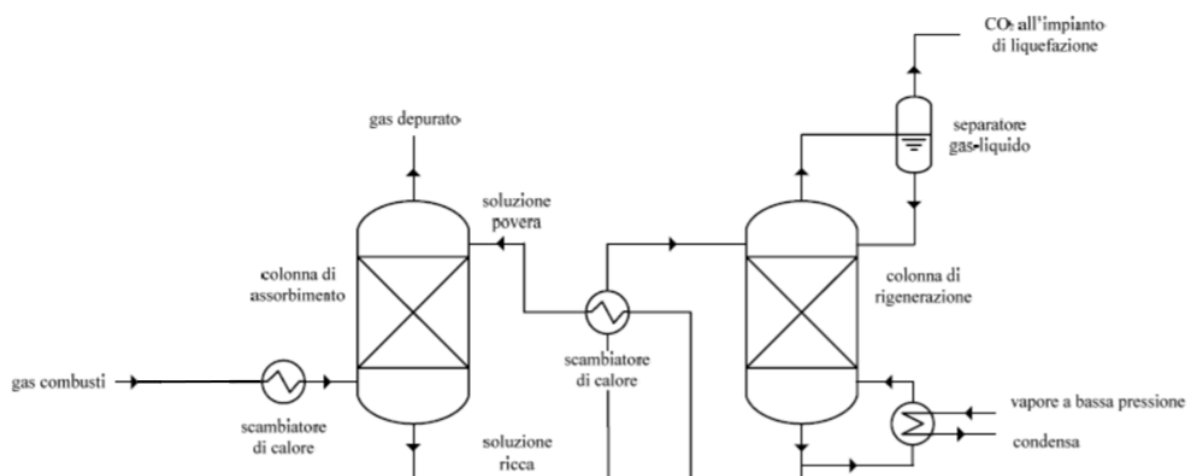


Figura 6. Rappresentazione del processo di assorbimento mediante una soluzione con ammine. Fonte [20], con modifiche.

1.5.2 Adsorbimento

L'adsorbimento è una tecnologia che consiste nell'adoperare materiali solidi porosi per catturare l'anidride carbonica contenuta in una miscela gassosa. Ad oggi si configura come un'alternativa valida ai processi di assorbimento, ed in base al meccanismo con cui avviene è possibile suddividerla in due tipologie [21]:

- *adsorbimento fisico*, in cui la rimozione è legata all'instaurazione di interazioni deboli tra l'anidride carbonica e la superficie del solido, tipicamente legami di Van Der Waals.
- *adsorbimento chimico*, in cui invece si formano delle interazioni di maggiore entità, cioè legami covalenti e reversibili tra il solido e le particelle di gas [5].

Per garantire un'adeguata efficienza di processo è necessario utilizzare adsorbenti dalle proprietà adatte, quali:

- alta selettività,
- adeguate cinetiche di adsorbimento e desorbimento,
- buona stabilità termica e meccanica, anche dopo molti cicli di adsorbimento-rigenerazione.

Nel caso dell'adsorbimento chimico possono essere utilizzati una vasta gamma di adsorbenti, quali ossidi metallici, sali derivanti da composti di metalli alcalini ed idrocalciti. Una considerevole attenzione è stata posta sul CaO, che presenta un'alta capacità di assorbimento dell'anidride carbonica e risulta un materiale ad elevata disponibilità e a basso costo [22]. Anche i sali di litio hanno mostrato buone performance di cattura, sebbene siano meno utilizzati a causa dall'alto costo di produzione. Lo svantaggio principale derivante dall'uso di adsorbenti chimici è la difficile rigenerazione, motivo per cui la loro applicazione necessita di ulteriori studi [12].

Per quanto riguarda l'adsorbimento fisico, i principali materiali suggeriti dalla letteratura per ottenere alte prestazioni del processo sono i carboni attivi e i materiali inorganici porosi, quali ad esempio le zeoliti.

I vantaggi derivanti dall'uso dei carboni attivi sono legati all'alta capacità di cattura, all'idrofobicità e alla loro stabilità. Inoltre, essi si identificano come materiali a basso costo e a bassa richiesta di energia per la rigenerazione, sebbene presentino lo svantaggio di possedere una bassa selettività. Per questo motivo essi sono spesso sostituiti dalle zeoliti, cioè alluminosilicati artificiali o naturali che presentano una struttura cristallina. La loro capacità e selettività di adsorbimento è in genere molto alta, qualità che li rende adatti alla cattura di CO₂ dai gas esausti. Tuttavia, è necessario tenere in considerazione che l'efficienza del processo risulta largamente affetta dalla loro dimensione, dal diametro dei pori, dalla densità di carica e dai cationi presenti all'interno della loro struttura.

Per quanto concerne l'aspetto prettamente tecnico, la cattura del biossido di carbonio avviene in modo discontinuo mediante due stadi:

- 1) *l'adsorbimento*, durante cui il letto solido attraversato dalla corrente di gas combusti trattiene le molecole di CO₂ e lascia passare gli altri componenti;
- 2) *la rigenerazione*, durante cui il letto saturo di anidride carbonica viene inviato rigenerato e contestualmente il gas da trattare passa attraverso un letto "pulito".

Attualmente, sono disponibili differenti strategie di adsorbimento e rigenerazione, che possono essere riassunte come segue (**Figura 7**):

- a. *Temperature Swing Adsorption (TSA)*, che permette di modulare le due fasi mediante un cambiamento della temperatura [23]. In particolare, la fase di adsorbimento viene condotta a basse temperature, mentre quella di rigenerazione avviene ad alte temperature. Queste vengono raggiunte utilizzando l'energia termica derivante da fonti dirette, come ad esempio il vapore, o da fonti indirette, come serpentine o "sweep gas".
- b. *Pressure Swing Adsorption (PSA)*, che permette la modulazione delle due fasi attraverso un cambiamento di pressione [24]. In questo caso, l'adsorbimento è condotto ad alta pressione, mentre la rigenerazione avviene a bassa pressione.
- c. *Vacuum Swing Adsorption (VSA)*, durante cui si opera in vuoto, ovvero a pressioni inferiori ad 1 atm. In questo caso l'adsorbimento avviene a pressioni maggiori, a seguito di cui il gas da catturare modifica la propria pressione parziale.
- d. *Electric Swing Adsorption (ESA)*, dove il solido è riscaldato mediante effetto joule [12].

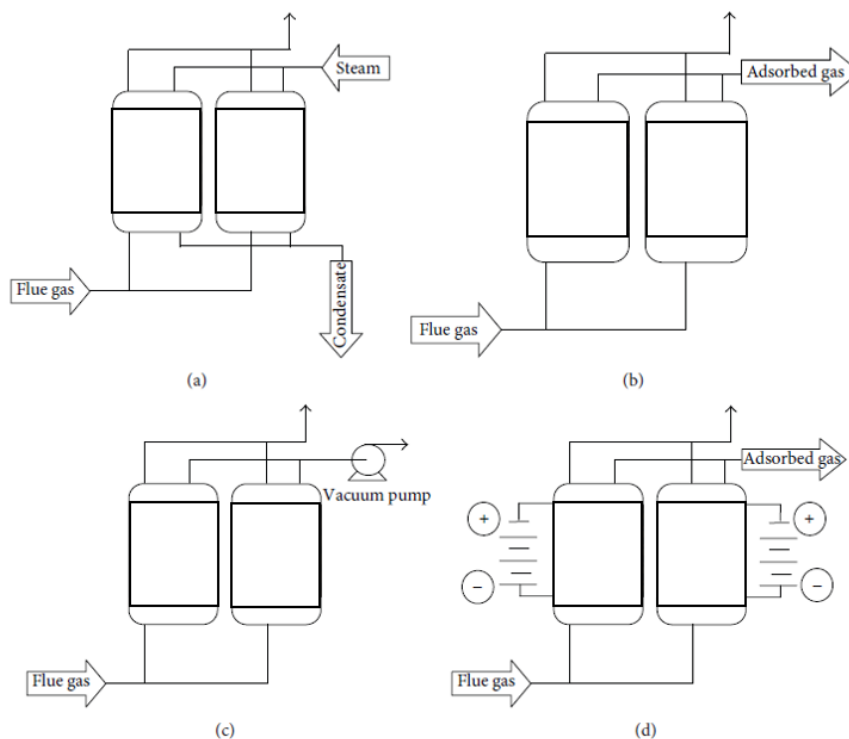


Figura 7. Schemi delle diverse tipologie di cicli di adsorbimento. a) TSA, b) PSA, c) VSA, d) ESA. Fonte [12], con modifiche.

Infine, per quanto riguarda la configurazione reattoristica, è possibile individuare due categorie di colonne di adsorbimento disponibili: a letto fisso o a letto fluidizzato [25].

Il primo sistema consiste nel far passare la corrente gassosa esausta attraverso un letto costituito da materiale solido adsorbente: questo avviene per molti cicli, fin quando non si arriva a saturazione. A questo punto il processo viene invertito e si effettua la rigenerazione del solido attraverso un incremento di temperatura o abbassando la pressione parziale dell'anidride carbonica. Questo sistema opera in discontinuo ed è molto utilizzato per la sua semplicità e flessibilità.

Il secondo sistema opera invece attraverso una fluidizzazione del letto solido e coinvolge l'uso di due o più colonne. Il meccanismo prevede che il gas combusto fluisca attraverso il letto di una prima colonna di adsorbimento, la quale trattiene la CO_2 e permette il rilascio in atmosfera della corrente "pulita". Tuttavia, dopo un certo numero di cicli, il materiale adsorbente risulta saturo, motivo per cui viene trasferito sotto atmosfera inerte ad una seconda colonna dove avviene la sua rigenerazione. Simultaneamente, i nuovi gas esausti vengono deviati verso un ulteriore letto presente in una terza colonna, così da garantire la continuità del processo. Sebbene il sistema descritto sia ugualmente efficiente a quello prima esposto, esso risulta più complesso sia da un punto di vista operativo che fluidodinamico.

1.5.3 Separazione tramite membrane

Le membrane si presentano come film sottili costituiti da materiali semi-permeabili capaci di garantire la separazione dei componenti gassosi presenti in una miscela. Il meccanismo sfrutta un gradiente di pressione parziale o una differenza di potenziale chimico e consiste in un vero e proprio filtraggio delle molecole: quelle da rimuovere rimangono bloccate, mentre le altre sono libere di attraversare la barriera.

È possibile identificare due tipologie di meccanismi (**Figura 8**, **Figura 9**): diretto e inverso. Il primo si basa sulle differenti dimensioni delle particelle, per cui quelle più grandi rimangono intrappolate all'interno della membrana, mentre quelle più piccole riescono ad attraversarla; il secondo sfrutta invece l'interazione che si crea tra la membrana e la miscela gassosa [26].

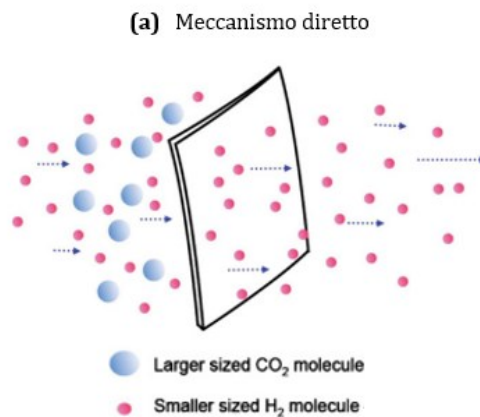


Figura 8. Separazione diretta tramite membrana. Fonte [26], con modifiche.

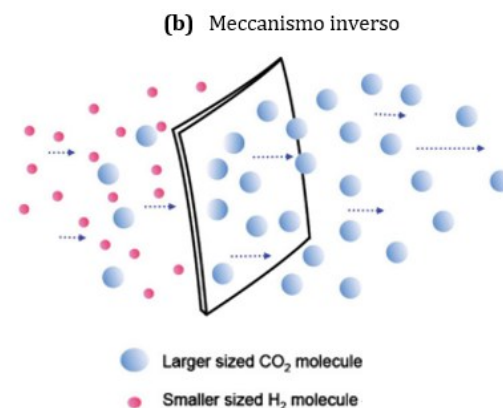


Figura 9. Separazione inversa tramite membrana. Fonte [26], con modifiche.

Per quanto riguarda i materiali, affinché il processo garantisca una certa efficienza, è necessario che soddisfino determinati requisiti:

- Alta permeabilità e selettività nei confronti della CO₂,
- Alta stabilità chimica e termica,
- Resistenza alla plasticizzazione e all'invecchiamento,

Diversi materiali sono stati proposti per la cattura post-combustione della CO₂, e da alcuni esperimenti si è reso evidente che, modificando la membrana, le loro proprietà possono essere notevolmente migliorate. Per esempio, quando il gruppo funzionale delle ammine viene disperso casualmente in una matrice di silice, la membrana è in grado di separare l'anidride carbonica con un'alta selettività [12].

In generale, però, le membrane di natura polimerica sono preferibili rispetto a quelle inorganiche e metalliche, in quanto presentano un costo minore e una più semplice fabbricazione.

Il metodo di separazione a membrana si configura quindi come un processo continuo, stazionario, pulito e semplice e risulta promettente quando la concentrazione di CO₂ è molto alta, mentre non è adeguato per applicazioni post-combustione. In questi casi, infatti, la pressione a cui si trovano i gas esausti è troppo bassa e la forza motrice non è sufficiente a far avvenire il processo in modo adeguato. I principali svantaggi derivanti dall'uso di questa tecnologia sono la forte richiesta di energia e la bassa selettività nei confronti dell'anidride carbonica, specie quando nella corrente gassosa originale sono presenti residui non trascurabili di NO_x ed SO_x [27], [28].

1.5.4 Separazione tramite processi criogenici

Un altro metodo consolidato per la cattura dell'anidride carbonica è la separazione criogenica, generalmente usata nel caso di correnti ad alta concentrazione di CO₂ (superiori al 90%). Questa tecnica sfrutta il punto di congelamento dell'anidride carbonica (195.5 K a pressione atmosferica) per effettuare la sua liquefazione, la quale avviene attraverso più cicli di compressione, raffreddamento, espansione e separazione. Dal momento che questi passaggi sono tecnologie altamente mature nell'industria chimica, il loro funzionamento, la progettazione e la fattibilità possono essere certamente garantite.

Il principale vantaggio è la produzione diretta di CO₂ liquida, che viene quindi sequestrata ad alta pressione, conservata ed eventualmente trasportata attraverso navi. Inoltre, il processo risulta facilmente scalabile e non richiede l'utilizzo di solventi chimici o altri componenti. È necessario però tenere conto dell'alta richiesta di energia per attuare la refrigerazione e la liquefazione, generalmente compresa tra 541-1119 kJ/kg [29].

Inoltre, un ulteriore svantaggio è legato all'esigenza di rimuovere l'acqua prima del raffreddamento, così da evitare ostruzioni che ostacolerebbero il processo.

Recentemente sono stati condotti molti studi riguardanti i metodi di separazione criogenica della CO₂. Per esempio, è stato proposto un sistema di liquefazione il cui fulcro centrale è costituito da un compressore e da un'unità *flash*, che permette l'abbassamento della richiesta energetica grazie ad un sufficiente recupero di "energia fredda" [30]. Tuttavia, ad oggi, il processo che mostra le migliori prestazioni è basato su un sistema che realizza contemporaneamente in più stadi la separazione e la compressione della CO₂.

1.6 Trasporto della CO₂

Il trasporto è quella fase del processo CCS che permette il trasferimento della CO₂ dalle fonti ai siti di stoccaggio e avviene generalmente attraverso tubazioni o navi.

Solitamente non si rivela essere uno stadio particolarmente problematico, specie grazie alle notevoli conoscenze ingegneristiche acquisite nel campo degli idrocarburi. Ad oggi, infatti, esistono condutture che trasportano abitualmente grandi volumi di gas naturale, petrolio, condensa e acqua oltre distanze di migliaia di chilometri, sia a terra che in mare. I tubi vengono posati nei deserti, nelle catene montuose, nelle aree densamente popolate, nei terreni agricoli, nell'Artico e sub-artico, e in mari e oceani fino a 2200 m di profondità.

Per quanto riguarda la CO₂, il suo trasporto può avvenire in tre stati: gassoso, liquido e solido. Tuttavia, a pressione atmosferica, occupa un volume così elevato che sarebbero necessarie strutture molto grandi per consentirne la movimentazione. Per questo motivo viene spesso compressa, così da favorire la transizione da stato gassoso a fluido supercritico ($P_c = 7.38$ MPa e $T_c = 31.04$ °C). In questo modo è possibile ridurre i volumi coinvolti ed evitare la formazione di flussi bifasici. Infine, il volume può essere ulteriormente ridotto per liquefazione, una tecnologia già consolidata per il trasporto del GPL (*liquefied petroleum gas*).

Il trasporto dell'anidride carbonica, così come quello di altri composti, è regolamentato dal quadro normativo in materia di sicurezza pubblica, che governa sia le condutture che le spedizioni. Esso può avvenire:

- Mediante tubi, dove in genere è mantenuta in condizioni supercritiche,
- Mediante navi, più complicato da un punto di vista operativo, dove vengono usualmente impiegate pressioni e temperature più basse.

Nel caso del trasporto tramite *pipeline* (tubazioni), sono state stabilite delle specifiche per la composizione, che indicano un quantitativo massimo di idrogeno e zolfo che possono essere presenti. Altro fattore determinante è l'umidità, che deve essere bassa al fine di evitare problemi di corrosione e di formazione di idrati: chiaramente, il valore oscilla a seconda del materiale usato per la realizzazione dei tubi.

Il vantaggio di questo sistema è legato alla possibilità di trasportare la CO₂ in continuo, così da evitare accumuli intermedi e assicurare la movimentazione di grandi portate. Tuttavia, bisogna tenere in considerazione i costi legati all'acquisto dei materiali, dei terreni, della manutenzione e, non di meno, dei diritti di installazione della rete di pipeline. Questi risultano spesso degli ostacoli non indifferenti alla realizzazione della strategia CCS.

Per ciò che concerne il trasporto tramite navi, invece, è necessario stabilire un piano di spedizione, che tiene conto del numero di navi necessarie, della distanza e delle restrizioni sociali e tecniche. Se il punto di consegna è a terra, la CO₂ è scaricata in serbatoi di stoccaggio temporanei; mentre, se è offshore, viene scaricata in piattaforme galleggianti. Ad oggi, l'uso di questo metodo di trasporto è ad uno stadio embrionale, infatti al mondo esistono solo quattro navi utilizzate a questo scopo. Esse trasportano CO₂ liquefatta fino ai punti terminali di distribuzione, a partire da cui viene poi movimentata attraverso autocisterne o bombole pressurizzate [3].

1.7 Stoccaggio della CO₂

Lo stoccaggio dell'anidride carbonica si identifica come l'ultima fase della catena di processo del *Carbon Capture and Storage (CCS)* e prevede diverse possibilità, come il confinamento geologico e quello marino [3]. Si tratta di uno stadio alquanto delicato, sia da un punto di vista operativo, per la necessità di immagazzinare volumi massivi di CO₂; che dal punto di vista della sicurezza, in quanto è necessario garantire la tenuta dei pozzi nel corso del tempo.

1.7.1 Confinamento geologico in giacimenti di olio esausti e EOR

Come conseguenza dello sfruttamento continuo dei combustibili fossili, primo tra tutti il petrolio, molti dei giacimenti individuati sulla terra sono ad oggi quasi esauriti. Tuttavia, è possibile usufruire di questi ultimi utilizzandoli come siti preferenziali per lo stoccaggio dell'anidride carbonica, che andrà a compensare il volume inizialmente occupato dagli idrocarburi. Questa soluzione sembra essere promettente per il prossimo futuro, nel quale si spera che i processi di cattura della CO₂ vengano attuati in tutti gli impianti ad emissioni puntuali.

I vantaggi di tale strategia sono:

- Bassi costi esplorativi, in quanto il *know-how* circa la struttura e il comportamento dei giacimenti è già abbastanza ampio,
- Possibilità di reimpiego dei mezzi utilizzati per l'ottenimento degli idrocarburi,
- Possibilità di utilizzare i pozzi come trappole affidabili per lo stoccaggio dell'anidride carbonica precedentemente catturata.

L'iniezione della CO₂ avviene attraverso un'azione di pompaggio lungo pozzi di 10-100 m, la cui porzione destinata allo stoccaggio è formata da rocce porose e permeabili che presentano un volume interno adatto ad ospitare l'anidride carbonica. Si tratta di rocce carbonatiche o siliciclastiche, caratterizzate da pori dovuti a fenomeni di origine tettonica. La porzione di rocce sovrastanti le precedenti, invece, sono definite *cap-rock* e presentano una conformazione petrofisica particolare che le rende impermeabili: in questo modo fungono da barriera e impediscono la risalita della CO₂.

Questa tecnologia è particolarmente utile per l'*Enhanced Oil Recovery*, cioè il recupero di olio greggio residuo in giacimenti ancora attivi. Il meccanismo consiste nell'iniezione di anidride carbonica nel bacino, a seguito di cui si dissolve nel grezzo diminuendone la densità e la viscosità: in questa maniera viene favorita la sua risalita attraverso le rocce porose presenti. Questa strategia viene identificata come un recupero di carattere terziario e permette di estrarre una quantità di frazioni leggere tale da innalzare il recupero fino a raggiungere la soglia del 60%.

1.7.2 Confinamento in giacimenti di gas e EGR

In un giacimento quasi esausto di gas, analogamente a ciò che avveniva nel caso del petrolio, l'anidride carbonica tende a compensare il volume prima occupato dal gas naturale, permettendo il ripristino della pressione iniziale. Questo meccanismo viene attuato per raggiungere due obiettivi: intrappolare l'anidride carbonica in pozzi sotterranei e favorire la risalita degli eventuali residui di gas presenti nel giacimento. Tuttavia, si crea una criticità, dovuta al fatto che l'alta miscibilità dei due elementi potrebbe rendere difficoltosa la loro separazione quando la miscela

viene indotta a risalire in superficie. Per tale ragione, sebbene la strategia presenti un *recovery factor* cinque volte più alto rispetto al caso dell'olio greggio, l'applicazione della tecnologia di *Enhanced Gas Recovery* non è particolarmente frequente ed è necessario effettuare studi più accurati sul settore.

1.8 Scopo della Tesi

Il presente lavoro di Tesi nasce da un'attenta riflessione di carattere etico-ambientale sulle cause che hanno contribuito e continuano a concorrere al cambiamento climatico. Lo sviluppo della società odierna risulta infatti focalizzato sul consumo non ponderato di materiali ed energia, con il risultato diretto di una contraddizione tra i benefici derivanti dall'uso di risorse e i danni legati al deterioramento dell'ambiente. Per questo motivo, l'evidenza più chiara degli ultimi decenni è la necessità di effettuare delle scelte energetiche e di processo improntate sul fattore sostenibilità e nell'ottica *zero emissions*.

In questo quadro generale acquistano un ruolo particolarmente importante le emissioni di anidride carbonica, principalmente dovute all'uso di combustibili fossili per la produzione di energia. Per questo motivo, obiettivo principale di questa Tesi è stato indagare una possibile soluzione per la riduzione dell'impatto ambientale derivante dal loro uso.

In accordo con l'azienda ISAB-Lukoil, è stata pertanto effettuata una *feasibility analysis* di un particolare tipo di processo definito *Carbon Capture and storage* (CCS), il quale consentirà la cattura e lo stoccaggio geologico dell'anidride carbonica al fine di ridurre le emissioni rilasciate in atmosfera.

I metodi disponibili per la rimozione della CO₂ da fumi di combustione sono svariati, ma in questo caso ci si è indirizzati verso un processo di assorbimento mediante soluzione di acqua-ammonia. Il *layout* di processo ha pertanto previsto:

- una prima colonna per la cattura dell'anidride carbonica;
- una seconda colonna per la rigenerazione del solvente;
- un'unità di purificazione, attraverso cui si ottiene una corrente gassosa pressoché pura di CO₂;
- una sezione di compressione, che consente il cambiamento di fase allo stato liquido grazie all'uso di un ciclo frigorifero ad ammoniaca.

Una volta effettuata la liquefazione della corrente sarà poi possibile provvedere al suo trasporto sino ai siti di stoccaggio, dove si chiuderà il ciclo CCS.

Alla luce di quanto esposto, il progetto di Tesi in questione si è pertanto sviluppato in due fasi.

Per quanto riguarda la prima parte, l'obiettivo è stato quello di determinare lo schema di impianto, ottenuto attraverso un approccio sinergico che ha previsto l'uso integrato di un simulatore di processo (PRO II) e di calcoli analitici finalizzati al dimensionamento delle apparecchiature. Nello specifico è stata condotta una simulazione controllata *step-by-step*, che ha previsto l'inserimento graduale delle unità coinvolte al fine di stabilire le condizioni operative adeguate. Infine, per garantire la convergenza della simulazione e regolare il make-up di acqua e ammoniaca, sono stati impiegati due calcolatori. Questi ultimi operano in linguaggio Fortran, motivo per cui sono stati creati due semplici algoritmi che hanno consentito di trasformare le istruzioni necessarie in comandi inseribili nella loro interfaccia software.

Per quanto riguarda la seconda parte, invece, l'obiettivo è stato quello di effettuare un'analisi di tipo economico al fine di valutare la fattibilità del progetto. Tale stima sarà basata sui risultati che emergono dal calcolo:

- del Capex, che comprende la sezione di *Acid Gas Removing* (AGR), la compressione della CO₂, la liquefazione dell'ammoniaca, la purificazione della corrente gassosa e lo shipping;
- degli Opex, cioè delle spese di energia elettrica coinvolte, del trasporto tramite nave e dell'immissione della CO₂ nei siti di stoccaggio.

Infine, è stato calcolato l'*Internal Rate of Return* (IRR), ottenuto sulla base di un *business plan* distribuito su un periodo di 10 anni. Esso terrà conto della fase EPC (*Engeneering, Procurement and Construction*), della manutenzione annua, degli Opex, delle *Revenue* e del Net Flux.

2 Metodologie di calcolo

Il progetto di Tesi qui presentato si basa sull'utilizzo della strategia *Carbon Capture and Storage* (CCS) per effettuare la separazione dell'anidride carbonica a partire da una corrente di *flue gas*. Con tale denominazione si indicano generalmente i fumi in uscita dai camini e derivanti da processi di combustione.

Lo studio in questione verrà condotto mediante un simulatore di processo e, in prima analisi, si focalizzerà sulla cattura dell'anidride carbonica tramite una procedura di assorbimento con ammina. Successivamente, verrà presa in considerazione la fase di rigenerazione del solvente, che permetterà di ottenere due correnti: una soluzione ammina-acqua e una corrente gassosa ad alta concentrazione di CO₂. La prima verrà reimpressa nella colonna di assorbimento, mentre la seconda può invece essere inviata ad uno stadio di purificazione. Infine, verrà indagato il processo di liquefazione, necessario per effettuare il trasporto del biossido di carbonio presso giacimenti idonei, dove avverrà poi il suo stoccaggio. Uno schema semplificato delle fasi di un generico processo CCS è mostrato in **Figura 10**, mentre il *layout* specifico determinato a valle di questo studio è mostrato in **Figura 11**.

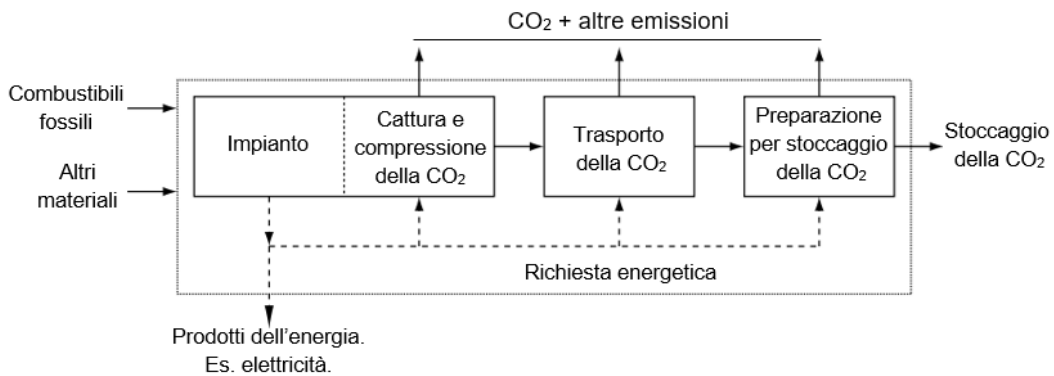


Figura 10. Schema di processo Carbon Capture and Storage. Fonte [31], con modifiche.

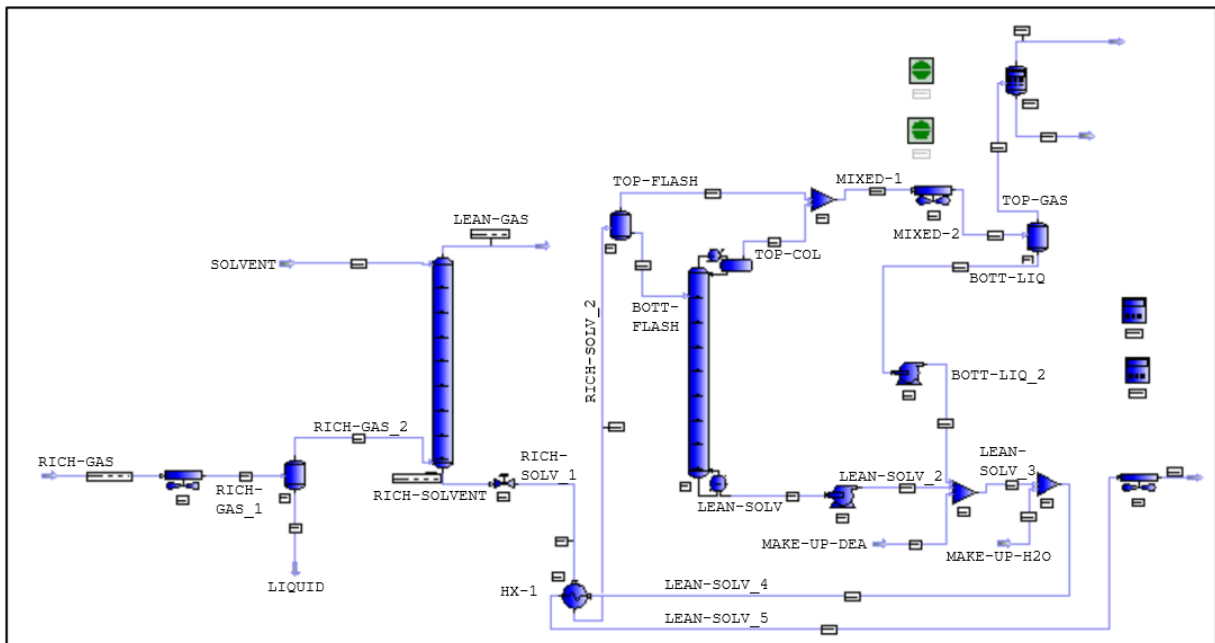


Figura 11. Schema di processo di questo studio.

2.1 Software utilizzato per la simulazione di processo

Il software impiegato per effettuare le simulazioni di processo necessarie a questo studio è AVEVA PRO/II™. Si tratta di un simulatore stazionario, collaudato sul campo, che consente l'ottimizzazione delle performance di un impianto tramite il miglioramento della progettazione di processo e dell'analisi operativa⁹.

Esso è stato ideato per effettuare in modo rigoroso bilanci di materia ed energia per un'ampia gamma di processi chimici, come la produzione di petrolio e gas, la raffinazione e l'ottenimento di prodotti petrolchimici, chimici e farmaceutici. Inoltre, offre modelli termodinamici specifici per ogni settore e fornisce una libreria completa di componenti, dati termodinamici e proprietà fisiche.

In questo contesto il programma è stato utilizzato per procedure di *design* e *rating* dell'impianto di cattura e liquefazione dell'anidride carbonica. Il primo comprende la fase di assorbimento della CO₂ e la rigenerazione del solvente, mentre il secondo coinvolge la compressione e la liquefazione dell'anidride carbonica.

2.2 Determinazione del meccanismo di cattura

La cattura dell'anidride carbonica dai gas di combustione può essere realizzata attraverso svariati processi, tra cui è possibile menzionare l'adsorbimento, l'uso di membrane e la separazione criogenica.

Tuttavia, studi di valutazione comparativa hanno dimostrato come i processi di sequestro tramite assorbimento/rigenerazione utilizzando solventi chimici siano quelli da preferire. Infatti, oltre ad offrire elevata efficienza e selettività, facendo un resoconto finale, essi garantiscono anche il minor consumo di energia rispetto ad altri processi di cattura post-combustione disponibili [3].

Oltre a quanto detto, l'assorbimento chimico rappresenta anche la tecnologia più matura per la cattura della CO₂, nonché la più adatta nel caso di *retrofit* di impianti esistenti [32].

Pertanto, alla luce di quanto mostrato, la tecnologia selezionata per la rimozione dell'anidride carbonica dalla corrente di *flue gas* sarà l'assorbimento tramite ammine. In particolare, si stima che essa risulterà la tecnica più efficiente e maggiormente applicata nelle centrali di produzione di energia entro il 2030 [33].

2.3 Determinazione della tipologia di solvente

I fattori principali che determinano le prestazioni del processo di assorbimento sono la tipologia e le caratteristiche del solvente, in particolare la quantità di CO₂ che è in grado di assorbire. Tuttavia, un ulteriore parametro da tenere in considerazione è la tensione di vapore, che non deve essere eccessivamente alta al fine di evitare sprechi di solvente [34]. Altri fattori importanti sono:

- buona stabilità termica e chimica al fine di evitare eccessivi fenomeni di corrosione,
- bassa richiesta energetica per effettuare il desorbimento [3],
- bassa tendenza a formare sottoprodotti indesiderati.

⁹ Fonte: <https://www.aveva.com/en/>.

I composti investigati in tal senso sono le ammine, cioè sostanze organiche derivanti dall'ammoniaca e ottenute sostituendo uno, due o tre atomi di idrogeno con dei gruppi alchilici: nel primo caso verranno definite ammine primarie, mentre nel secondo e terzo caso verranno definite rispettivamente secondarie e terziarie. Il vantaggio derivante dall'uso di questi solventi sta nel fatto di poter procedere alla separazione dell'anidride carbonica anche a basse pressioni, motivo per cui risulta adatto per le correnti di fumi di impianti a combustione, che in genere lavorano a pressioni di circa 1 atm.

Per comprendere quale ammina possa risultare più adatta al processo di cattura della CO₂ è però necessario investigare proprietà specifiche, come:

- la reattività, correlata alla stabilità dei legami tra le molecole,
- la volatilità, correlata alla tensione di vapore.

Per quanto riguarda la reattività, prendendo in analisi la mono-etanolamina (MEA) e la di-etanolamina (DEA), si evince che la prima è molto più reattiva della seconda. Questo implica che la prima è in grado di reagire più facilmente con la CO₂ e, a parità di portata di reagente, sono sufficienti tempi di contatto minori e una colonna di assorbimento più piccola. Tuttavia, bisogna considerare che, contestualmente, questo comporta spese energetiche maggiori in fase di rigenerazione, dove sarà necessario fornire elevata energia termica per rompere i legami precedentemente formati tra anidride carbonica e ammina [31].

L'ulteriore conseguenza legata alla reattività è la tendenza a favorire la corrosione: per questo motivo, nel caso della MEA, non è possibile utilizzare soluzioni in cui essa sia presente in quantità maggiori del 30%. Questo ha un impatto diretto negativo sulla resa del processo e sulla richiesta energetica. Infatti, maggiore è la quantità di ammina che è possibile inserire all'interno di una soluzione, migliore sarà la resa di rimozione e minore sarà la richiesta energetica per la rigenerazione. A tal proposito, essendo la DEA meno reattiva, essa si configura meglio a tale scopo.

Infine, per quanto riguarda la volatilità, è noto come la MEA presenti una tensione di vapore più alta rispetto alla DEA, motivo per cui si avrebbero perdite superiori di solvente in fase di rigenerazione.

Alla luce di quanto esposto, per la realizzazione dell'impianto proposto in questo progetto di Tesi, è stata selezionata una soluzione di acqua e DEA al 40%.

2.4 Determinazione della composizione della corrente in ingresso al processo

La corrente gassosa in ingresso al sistema analizzato in questa Tesi deriva da un processo di combustione. Esso può essere definito come la completa ossidazione esotermica di un combustibile con una quantità sufficiente di ossigeno o aria al fine di produrre calore, vapore e/o elettricità [35].

Generalmente, il luogo in cui avviene tale stadio è una fornace, all'interno di cui sono presenti elementi adibiti alla fornitura e alla distribuzione del combustibile, mentre altri consentono l'ingresso del comburente. Per ciò che riguarda i combustibili, la conoscenza della loro composizione è importante per far avvenire la reazione di ossidazione nel modo più efficiente ed economico possibile. Essi possono trovarsi in differenti forme, come:

- solidi, in genere formati da carbonio, idrogeno, ossigeno, acqua e piccole quantità di zolfo e azoto;
- liquidi, usualmente derivanti da petrolio;
- gassosi, tra cui il più utilizzato è il metano.

Per quanto concerne il comburente, invece, è possibile utilizzare aria o ossigeno puro. Per assicurare la completa combustione essi vengono alimentati in quantità superiori al valore stechiometrico, così da tenere conto dell'imperfetta miscelazione all'interno della fornace.

Il prodotto finale del processo è definito *flue gas* e la sua composizione dipende dalle condizioni operative e dal tipo di combustibile usato. I più comuni sono gli idrocarburi, come ad esempio gas naturale, carbone o olio combustibile, che vengono appunto convertiti in anidride carbonica e acqua. Eventuali altri componenti del carburante possono poi formare sottoprodotti come ceneri ed inquinanti gassosi che potrebbero richiedere attrezzature specifiche per il controllo delle loro emissioni [35].

I componenti principali presenti nel gas esausto sono:

- *Azoto*, cioè un gas inodore e incolore che non gioca un ruolo attivo durante il processo di combustione. Tuttavia, insieme all'ossigeno può formare residui di NO_x , cioè composti tossici che contribuiscono al problema del buco dell'ozono.
- *Anidride carbonica*, gas inodore e incolore e principale responsabile del *Green House Effect*. Per questo motivo, come già ampiamente menzionato, deve essere rimosso.
- *Acqua*, dovuta alla combinazione dell'idrogeno presente nel combustibile e all'ossigeno alimentato alla fornace.
- *Ossigeno*, presente in quantità variabili a seconda dell'efficienza della combustione: esso rappresenta quindi la quota non reagita.

Sono poi presenti tracce di monossido di carbonio, NO_x , acido solfidrico, idrocarburi, acido cianidrico, ammoniacca e residui di polvere e fuliggine. Tuttavia, per i fini di questo studio, è stato considerato un flue gas composto esclusivamente da acqua, azoto, CO_2 e ossigeno. La portata in ingresso è stata fissata a 600000 kg/h e la sua composizione è stata stimata sulla base dei valori tipici di questa tipologia di processi [36]. La composizione è mostrata in **Tabella 1**.

Tabella 1. Composizione del flue-gas in ingresso al processo.

Componente	N_2	CO_2	H_2O	O_2
Composizione %	65	12	15	8

Per quanto riguarda la temperatura e la pressione, invece, la corrente gassosa entra alle condizioni mostrate in **Tabella 2**:

Tabella 2. Temperatura e pressione del flue gas in ingresso al processo.

Temperatura	[°C]	150
Pressione	[kg/cm ²]	30

2.5 Raffreddamento del flue gas

Per comprendere quale sia il primo trattamento cui sottoporre il flue gas entrante al processo è necessario fare delle considerazioni preliminari di carattere teorico.

L'assorbimento chimico viene definito infatti come un'operazione unitaria a stadi multipli in cui un gas ed un liquido vengono messi a contatto così da favorire il trasferimento di una specie gassosa dalla prima alla seconda fase. Esso è quindi descrivibile come un processo di solubilizzazione gas-liquido, che in quanto esotermico, risulta favorito dalle basse temperature e dalle alte pressioni.

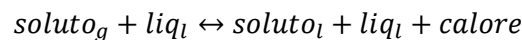
Tale considerazione può essere verificata attraverso un approccio termodinamico basato sulla valutazione del ΔG di reazione. La formulazione della prima legge della termodinamica esprime infatti che:

$$\Delta G_{sol} = \Delta H_{sol} - T\Delta S_{sol}$$

per cui, affinché il processo sia spontaneo, è necessario che $\Delta G_{sol} < 0$.

- Termine entropico
Poiché l'entropia associata al soluto¹⁰ in fase gas è maggiore di quella in soluzione, il trasferimento di un componente gassoso da una fase gas ad una liquida risulta avere $\Delta S_{sol} < 0$. Di conseguenza, il termine $-T \Delta S_{sol}$ risulta positivo.

- Termine entalpico
La reazione di solubilizzazione in forma generica può essere scritta come:



dove è possibile individuare un termine di generazione di calore, dovuto allo stabilirsi di interazioni attrattive tra le molecole di gas e quelle di solvente. Si evince quindi che la reazione di solubilizzazione è un processo sempre esotermico, cioè tale per cui $\Delta H_{sol} < 0$.

Pertanto, è evidente che il processo di solubilizzazione di un gas dipende dalla temperatura e risulta inversamente proporzionale a quest'ultima. Se infatti venisse fornito calore, questo verrebbe sfruttato per la rottura delle interazioni tra gas e solvente e l'equilibrio di reazione si sposterebbe a sinistra.

A fronte di quanto esposto, per favorire il processo di assorbimento analizzato in questo progetto di Tesi, la prima operazione effettuata sul *flue gas* è un raffreddamento tramite *cooler*.

In questo modo è possibile abbassare la temperatura della corrente in ingresso da $T_1 = 150^\circ\text{C}$ fino a $T_2 = 50^\circ\text{C}$ e agevolare così la solubilizzazione della CO_2 nella soluzione liquida di acqua e DEA.

2.5.1 PRO II

Per dare avvio alla simulazione di processo, come prima operazione unitaria, è stato quindi inserito un *air-cooler*, cioè uno scambiatore ad aria (**Figura 12**).

¹⁰ Per soluto si intende il componente gassoso che si vuole trasferire in fase liquida attraverso il processo di assorbimento.

Al fine di inizializzare tale unità di processo, è necessario inserire almeno una specifica, come ad esempio la temperatura di uscita della corrente da trattare, che in questo caso verrà fissata pari a 50°C. Il calcolo è infine eseguito sulla base della seguente relazione:

$$Q = m c_p \Delta T$$

dove:

Q = portata di calore di servizio;

m = portata massica della corrente

ΔT = è il delta di temperatura tra ingresso ed uscita

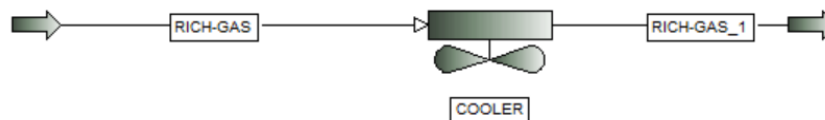


Figura 12. Cooler di raffreddamento da $T=150^{\circ}\text{C}$ a $T=50^{\circ}\text{C}$.

2.6 Flash pre-assorbimento

Il secondo *step* cui è soggetto il *flue gas* è un *flash* adiabatico (**Figura 13**), che consente di separare la frazione di liquido contenuto nella corrente a valle del raffreddamento. In uscita di tale unità si ottengono quindi due correnti:

- una esclusivamente liquida, contenente principalmente acqua e bassi residui degli altri componenti;
- una esclusivamente gassosa, contenente azoto, ossigeno, anidride carbonica e basse percentuali di acqua in fase vapore.

Le condizioni in ingresso all'unità sono riportate in **Tabella 3**.

Tabella 3. Temperatura e pressione del *flue gas* in ingresso al separatore adiabatico.

Temperatura	[°C]	50
Pressione	[kg/cm ²]	30

Per ciò che riguarda la portata massica, essa rimane costante (600000 kg/h): considerando il bilancio di materia, il termine di accumulo e di generazione risultano infatti nulli, motivo per cui la portata in ingresso al separatore è uguale a quella dell'alimentazione.

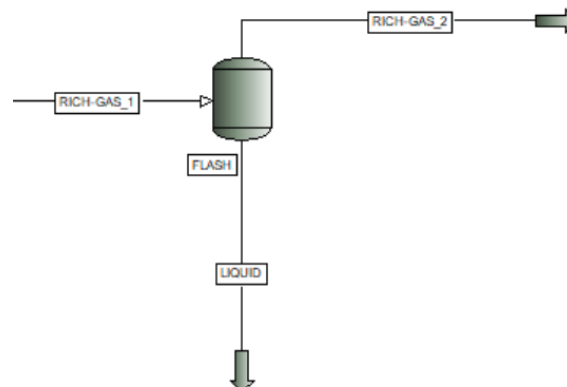


Figura 13. Separatore adiabatico.

2.6.1 PRO II

Il calcolo relativo all'operazione di *flash* effettuato da PRO II sfrutta l'equazione di Rachford-Rice.

In prima analisi si scrive il bilancio totale di materia, dato da:

$$F = V + L \quad (1)$$

Mentre quello al singolo componente è fornito da:

$$F z_i = V y_i + L x_i \quad (2)$$

Mettendo a sistema le equazioni (1) e (2) si ottiene:

$$F z_i = V y_i + (F - V)x_i \quad (3)$$

Sapendo poi che la frazione molare di vapore è data da:

$$y_i = K x_i \quad (4)$$

e inserendo (4) in (3), si ottiene:

$$F z_i = V K x_i + (F - V)x_i$$

da cui è possibile infine ricavare la frazione molare liquida:

$$x_i(F - V + VK) = F z_i$$

$$x_i = \frac{z_i}{\frac{F - V}{F} + \frac{VK}{F}}$$

$$x_i = \frac{z_i}{1 - \frac{V}{F} + \frac{VK}{F}}$$

$$x_i = \frac{z_i}{\frac{V}{F}(K - 1) + 1} \quad (5)$$

Le frazioni molari di liquido e gas sono tali che:

$$\sum_i x_i = \sum_i y_i = 1 \quad (6)$$

Tuttavia, la soluzione dell'equazione (6) dà spesso luogo a difficoltà di convergenza. Motivo per cui nel 1952 Rachford e Rice suggerirono di usare la seguente formulazione:

$$\sum_i y_i - \sum_i x_i = \sum_i \frac{(K_i - 1)z_i}{(K_i - 1)\frac{V}{F} + 1} \quad (7)$$

L'equazione (7) risulta facilmente risolvibile attraverso il metodo iterativo di Newton-Raphson, dove V/F è la variabile di iterazione. I passi per la risoluzione sono i seguenti:

- 1) Viene assunto un valore iniziale di V/F;
- 2) Vengono risolte le equazioni (4) e (5) per ottenere tutti gli x_i e gli y_i ;
- 3) Si risolve l'equazione (7) secondo la tolleranza specificata. A questo punto vengono verificati i criteri di convergenza per la composizione, cioè vengono calcolate le variazioni nella frazione molare di vapore e liquido per ciascun componente da un'iterazione all'altra:

$$\frac{|y_{i,ITER} - y_{i,ITER-1}|}{y_i} \leq TOL \quad (8)$$

$$\frac{|x_{i,ITER} - x_{i,ITER-1}|}{x_i} \leq TOL \quad (9)$$

- 4) Se le composizioni continuano a cambiare tra un'iterazione e l'altra viene applicato un *damping factor* alle composizioni per ottenere un percorso di convergenza più stabile.
- 5) Infine, viene verificato il criterio di convergenza VLE (Vapor-Liquid-Equilibrium), cioè:

$$\left| \left(\sum_i y_i - \sum_i x_i \right)_{ITER} - \left(\sum_i y_i - \sum_i x_i \right)_{ITER-1} \right| \leq TOL \quad (10)$$

- 6) A questo punto viene fatto un controllo per vedere se il passo di iterazione corrente (ITER) è maggiore del numero massimo di step di iterazione ($ITER_{max}$). Se no, il calcolo continua indisturbato, se sì, non è possibile trovare una soluzione ed è necessario ripetere i passi 2-6 fino a convergenza.
- 7) Infine, viene risolto il bilancio di calore noti V ed L:

$$FH_f + Q = VH_v + L_lH_l \quad (11)$$

2.7 Ingresso del solvente e determinazione della sua portata

A seguito del raffreddamento tramite *cooler* e dell'operazione di *flash*, la corrente di *flue gas* può essere inviata in colonna, dove avverrà il processo di assorbimento mediante una soluzione di acqua e DEA al 40%.

Tuttavia, la definizione della portata di solvente non risulta semplice, in quanto è necessario tenere conto di due fattori contrastanti. Infatti, se da una parte l'aumento della sua portata favorisce il processo di assorbimento grazie alla presenza di una maggiore quantità di ammina, dall'altra questo risulta negativo per il successivo processo di rigenerazione. Pertanto, complessivamente, si arriva alla conclusione che:

- per agevolare il processo di assorbimento sarebbe necessario aumentare la portata di liquido;
- per favorire la rigenerazione si dovrebbe diminuire tale portata.

Il compromesso tra queste esigenze contrapposte è individuabile attraverso un'analisi teorica del processo alla base dell'assorbimento, attraverso cui è possibile stabilire un limite minimo al di sotto di cui il valore della portata di solvente non può scendere.

Il principio cardine su cui si fonda è quello della solubilità, in particolare quella di un determinato componente in fase gas rispetto ad un solvente contenuto in fase liquida. Ciò che accade è che, quando le due fasi vengono messe a contatto, si tende a stabilire un equilibrio che permette il trasferimento di un componente da una fase all'altra: in relazione alla direzione di tale trasferimento è possibile poi distinguere l'assorbimento dallo strippaggio.

Le condizioni operative vengono rappresentate mediante i diagrammi di solubilità, dove è possibile individuare le frazioni molari in fase liquida e gassosa di uno stesso componente.

Nel caso di diluizione infinita vale la legge di Henry¹¹ e le condizioni di equilibrio sono raffigurate da una retta (in un grafico x,y), viceversa, la legge di Henry non risulta più valida e le composizioni di equilibrio sono identificabili tramite una curva.

Affinché il trasferimento gas-liquido avvenga adeguatamente è necessario comunque stabilire le *condizioni di lavoro*, le quali devono risultare sufficientemente lontane da quelle di *equilibrio*: in questo modo è possibile garantire una forza spingente uniforme e continua lungo l'intera colonna.

In particolare, per far sì che l'assorbimento di un componente possa avvenire, è necessario che, nota la sua concentrazione di equilibrio x^* in fase liquida e y^* in fase gas, la concentrazione y in fase gas sia superiore a y^* . In questo modo si avrà una forza spingente ($y - y^*$) che consentirà il trasferimento del componente nella direzione desiderata. Viceversa, cioè se y fosse minore di y^* , si avrebbe una forza spingente opposta e si avrebbe un processo di strippaggio (**Figura 14**).

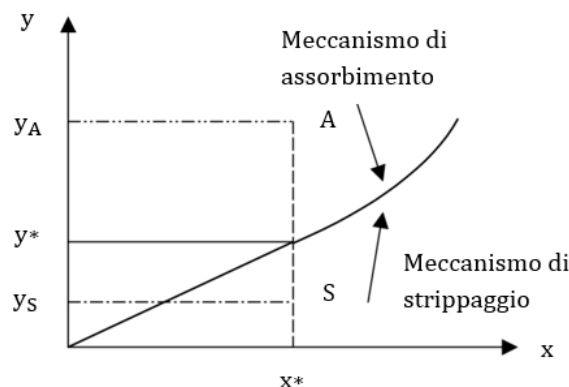


Figura 14. Diagramma di solubilità. Fonte: <https://www.docenti.unina.it/webdocenti-be/allegati/materiale-didattico/77473>, con modifiche.

Alla luce di quanto osservato risulta quindi chiaro che la condizione imprescindibile affinché il processo di assorbimento possa avvenire è che la portata di solvente non scenda al di sotto di un certo limite: se così fosse, infatti, la concentrazione del componente gassoso in fase liquida aumenterebbe e in alcuni punti si raggiungerebbero le condizioni di equilibrio con la fase gas.

¹¹ Fonte: https://it.wikipedia.org/wiki/Legge_di_Henry.

La legge di Henry afferma che, se la temperatura è costante, la solubilità di un gas è direttamente proporzionale alla pressione che esso esercita sulla soluzione. Una volta raggiunto l'equilibrio, il liquido risulta saturo di quel gas a quella pressione: tale situazione permane fin quando la pressione esterna resta invariata. La formulazione è: $C = k P$

Dove C è la concentrazione del gas nella soluzione, P è la pressione parziale del gas sulla soluzione e k è una costante tipica di ciascun gas.

Questo è assolutamente da evitare, in quanto implicherebbe che il trasferimento del componente gassoso risulti possibile solo a patto di avere una colonna di altezza infinita.

La procedura seguita per il caso in esame è stata quindi quella di stabilire una portata di ingresso di primo tentativo, che è stata poi variata tramite PRO II fino a trovare il valore che garantiva la convergenza del processo. Il raggiungimento di tale obiettivo ha richiesto due fasi e l'utilizzo di due calcolatori.

Fase 1: utilizzo di due calcolatori

Dalla **Figura 11** si nota che la portata di circolante (acqua + DEA) risulta data da quella inserita all'inizio del processo, da quella persa durante le operazioni di cattura e rigenerazione e da quella reintegrata tramite opportuni *make-up*.

Pertanto, dopo aver inserito un valore di primo tentativo necessario ad inizializzare la simulazione dell'impianto, sono stati utilizzati due calcolatori. Essi hanno consentito la regolazione delle portate di DEA e di acqua sulla base di comandi di input descritti in linguaggio Fortran: per tale motivo sono stati elaborati due semplici algoritmi di base che hanno consentito di stabilire le portate di reintegro necessarie sulla base della quota parte persa durante le operazioni a monte dei *make-up*. Questo ha consentito di rendere autonoma la simulazione, così che al variare della portata di circolante in ingresso al processo, le portate di *make-up* venissero calcolate di conseguenza. Al termine di questa procedura è stato infine possibile verificare la chiusura del ciclo, cioè la chiusura del bilancio di materia sulla portata di acqua e di DEA.

Fase 2: procedura iterativa

Dall'analisi dei risultati ottenuti al termine della prima fase si è osservata una difficoltà di convergenza, motivo per cui al fine di stabilire il valore definitivo per la portata di circolante è stato effettuato un calcolo iterativo che stabilizzasse la simulazione. Tale procedura ha previsto:

1. l'inserimento di un valore x_i di portata in ingresso al processo;
2. l'analisi del valore x_{i+1} ottenuto a valle;
3. l'inserimento del valore x_{i+1} come input in ingresso per la simulazione successiva.

In questo modo è stato possibile stabilizzare la simulazione ed arrivare alla chiusura del bilancio di materia, il che ha infine consentito di referenziare la corrente in ingresso con quella in uscita e stabilire così il valore investigato.

2.8 Colonna di assorbimento

A valle del *flash* adiabatico, la corrente gassosa viene inviata alla colonna di assorbimento: qui viene alimentata dal basso, mentre dall'alto fluirà la corrente liquida contenente l'acqua e la DEA. All'interfaccia liquido-gas avverrà poi un meccanismo di assorbimento chimico che permetterà la cattura della CO_2 e il rilascio in atmosfera di un *flue gas* che non la contiene.

Una colonna generica di assorbimento è essenzialmente costituita da due sezioni (**Figura 15**):

- quella di testa, che verrà denominata **a**, dove verrà introdotta una corrente liquida L_a e da cui uscirà una corrente gassosa G_a ;

- quella di coda, che verrà denominata **b**, dove verrà introdotta una corrente gassosa G_b e uscirà una corrente liquida L_b .

Il meccanismo prevede che, a seguito del contatto tra liquido e gas, il componente gassoso da trasferire venga assorbito dal liquido passando da una frazione molare iniziale x_a ad una finale x_b (con $x_a > x_b$). Contestualmente, nella corrente di gas, la frazione del componente gassoso diminuisce passando da un valore y_b ad y_a (con $y_b > y_a$).

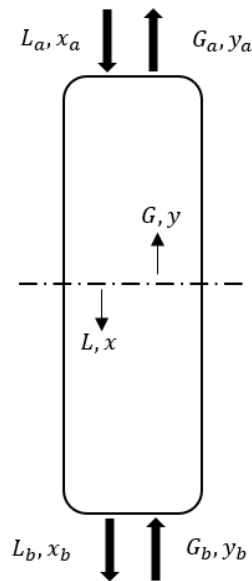


Figura 15. Colonna di assorbimento.

2.8.1 Tipologia di colonna

Data la presenza di una fase liquida e una aeriforme è presumibile assumere di operare in continuo e in controcorrente. A tal scopo sono disponibili diverse apparecchiature, che si distinguono per geometria e principio operativo: tra queste citiamo le colonne a piatti e a riempimento. Per processi di assorbimento gas-liquido la più utilizzata è quella a riempimento, motivo per cui ci si è indirizzati verso questa scelta.

Questo tipo di colonne si presentano come dei recipienti cilindrici all'interno di cui sono presenti dei materiali solidi di forme e materiali diversi, che hanno il ruolo di garantire un'adeguata superficie di scambio di materia. Maggiore è l'efficienza di scambio, meno ingombranti e costose saranno le apparecchiature. Come tipologia di riempimento in questo caso sono stati scelti i *pal rings*, che sono essenzialmente dei piccoli elementi solidi di forma cilindrica in cui sono state realizzate delle aperture ripiegando verso l'interno porzioni di superficie esterna: in questo modo è possibile aumentare l'area di scambio e migliorare le caratteristiche di distribuzione del liquido [37] (**Figura 16**).

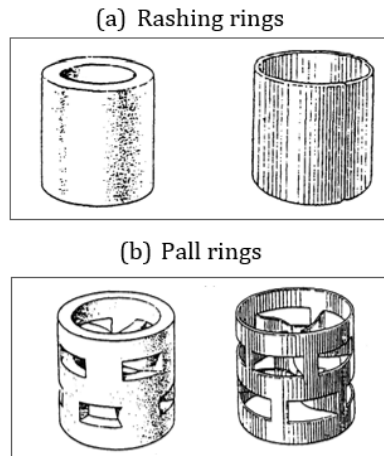


Figura 16. (a) Rashing rings, (b) Pall rings, geometricamente simili ai rashing rings ma con aperture per favorire lo scambio di materia. Fonte [37], con modifiche.

Oltre alla tipologia di riempimento, anche la scelta del materiale assume una certa rilevanza.

Sono infatti disponibili *pall rings* in ceramica, plastica e metallo, tuttavia:

- i primi non sono adatti per essere usati con forti alcali e tendono a rompersi facilmente;
- i secondi sono soliti ad essere attaccati da solventi organici e possono essere usati solo per temperature moderate;
- quelli in metallo garantiscono invece una certa efficienza, resistono alle alte temperature e risultano più adattabili alle varie esigenze.

Per questo motivo, la scelta è ricaduta su quest'ultima tipologia.

Infine, anche la modalità con cui il riempimento viene caricato in colonna assume la sua importanza, in quanto è necessario sviluppare un elevato rapporto superficie-volume. Il liquido scende dall'alto e si distribuisce uniformemente in tutta la sezione, creando un velo di liquido sui pezzi di riempimento e lasciando invece dei canali vuoti lungo cui scorrerà la corrente di gas. In definitiva, il riempimento sopperisce quindi a due esigenze:

- fare da supporto al film di liquido
- garantire un'elevata superficie di scambio.

2.8.2 Modello per il trasferimento di materia

Per quanto riguarda le colonne a riempimento, spesso risulta difficoltoso analizzare le condizioni di scambio di materia, motivo per cui si tende ad utilizzare il modello interpretativo del doppio film. Tuttavia, per capire le ipotesi semplificative alla base di questo modello, bisogna comprendere il meccanismo di trasferimento che avviene in colonna.

Esso prevede che il liquido entrante dalla testa cada sui materiali solidi, sui quali si verrà a creare un film liquido che entrerà in contatto con il gas. Man mano che il liquido passa da un elemento all'altro si crea poi una sorte di miscelamento, a seguito di cui si svilupperanno dei profili di concentrazione che risulteranno appiattiti.

Il processo si compone quindi di due fasi: la prima è quella di diffusione del liquido, la seconda è invece quella di miscelazione. Considerando le altezze tipiche di una colonna (ordine dei metri), e

tenuto conto delle dimensioni dei *pull rings* (ordine dei cm), è lecito assumere che al suo interno avverranno un numero così alto di rimescolamenti tale da poter ritenere la miscelazione continua. Per la fase gassosa è possibile fare le stesse considerazioni, tenendo conto però che questa volta i mescolamenti siano dovuti agli impatti del gas contro le superfici discontinue del riempimento.

Alla luce di quanto mostrato, è possibile pertanto intuire le ipotesi del modello. L'assunzione fondamentale è che, durante il processo, all'interfaccia di separazione liquido-gas si formino due film stagnanti, uno per il liquido e uno per il gas. Tuttavia, per le condizioni di quasi perfetta miscelazione, le resistenze al trasporto di materia risultano concentrate rispettivamente nei due film, mentre all'interfaccia non è presente alcuna resistenza. Questo implica che in sua corrispondenza le concentrazioni soddisfino la legge di Henry, cioè che le composizioni di liquido (x_i) e di gas (y_i) all'interfaccia siano quelle di equilibrio.

L'andamento delle concentrazioni in una generica sezione è rappresentabile come in **Figura 17**, dove x ed y rappresentano le concentrazioni in fase liquida e gassosa e risultano costanti, mentre x_i e y_i sono quelle all'equilibrio. Le forze spingenti ($y - y_i$) e ($x_i - x$) che si vengono a creare serviranno dunque per vincere le resistenze nei due film.

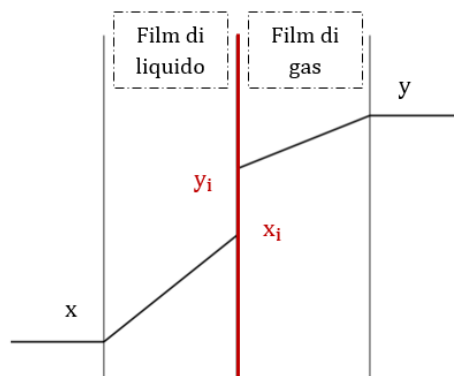


Figura 17. Andamento delle concentrazioni in fase liquida e gassosa.

Nel caso in cui il gas reagisca con un componente della fase liquida, sarà presente anche una zona di reazione. In questa situazione il componente gassoso da trattare A viene assorbito da una miscela liquida B per ottenere il prodotto AB, che diffonderà all'interno del *bulk* di liquido. Poiché la reazione chimica è rapida, B viene rimosso velocemente e quindi il componente A dovrà diffondere attraverso parte del film di liquido prima di incontrare B. In **Figura 18**, il piano di interfaccia tra il gas ed il liquido è indicato con U, la zona di reazione con R, mentre il confine esterno del liquido con S [38].

Pertanto:

- A diffonde attraverso il film di gas come risultato della forza motrice ($P_{AG} - P_{Ai}$);
- A diffonde fino alla zona di reazione a causa della forza motrice C_{Ai} in fase liquida;
- Il componente B diffonde invece dal *bulk* del liquido verso la zona di reazione sotto la forza motrice q ;
- il prodotto AB diffonde verso il bulk liquido sotto la forza motrice ($m - n$).

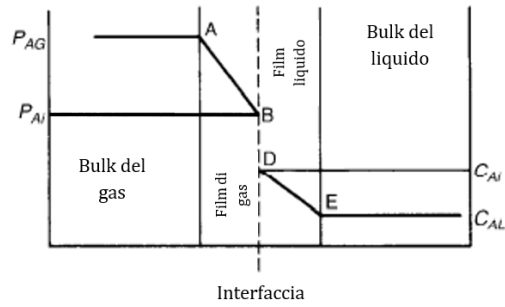


Figura 18. Modello a doppio film con zona di reazione. Fonte [38], con modifiche.

Per il trasferimento di materia in fase gas si può quindi scrivere che:

$$N'_A = k_G(P_{AG} - P_{Ai}) \quad (12)$$

Mentre per quella in fase liquida:

$$N'_A = k_L(C_{Ai} - C_{AL}) \quad (13)$$

dove:

N'_A = kmol di soluto assorbito per unità di tempo e unità di interfaccia;

P_{Ai} = pressione parziale all'interfaccia;

P_{AG} = pressione parziale nel bulk della fase gas;

C_{Ai} = concentrazione all'interfaccia;

C_{AL} = concentrazione nel bulk del liquido;

k_G = coefficiente di trasferimento nel film di gas;

k_L = coefficiente di trasferimento nel film di liquido.

2.9 Dimensionamento della colonna di assorbimento

La procedura di *design* di una colonna di assorbimento prevede le seguenti fasi:

- selezione della tipologia e della misura di riempimento;
- determinazione dell'altezza della colonna richiesta per la specifica separazione;
- determinazione del diametro della colonna.

2.9.1 Stima del numero di stadi

Il processo di assorbimento, differentemente dalla distillazione, si basa sulla diversa solubilità dei gas in un solvente. Dall'analisi del caso in esame è quindi possibile comprendere che, all'interno della corrente di *flue gas*, saranno presenti sia sostanze che verranno trasferite, come la CO_2 , sia sostanze che rimarranno inerti, come l'azoto, l'ossigeno e l'acqua. Questo è dovuto alla diversa solubilità di determinati componenti rispetto agli altri, per cui, ai fini pratici, è possibile assumere la presenza di:

- un solo inerte, che complessivamente indica la quota di azoto, ossigeno e acqua;
- un solo componente da trasferire, ovvero l'anidride carbonica.

Il dimensionamento di una colonna a riempimento sarà quindi limitato ad operazioni in cui viene assorbito un solo componente e viene usualmente effettuato sulla base di equazioni differenziali che descrivono il trasferimento di materia in un punto specifico della colonna.

Indicando con:

G_m = moli di gas inerte / (unità di tempo · unità di sezione trasversale);

L_m = moli di solvente privo di gas / (unità di tempo · unità di sezione trasversale);

Y = moli di soluto A nel gas / moli di inerte B nel gas;

X = moli di soluto A nel liquido / moli di inerte nel liquido;

A = area della sezione trasversale della colonna.

La condizione che si pone è che, considerando una piccola porzione di altezza dZ , le moli di gas che escono dalla fase gassosa saranno uguali alle moli assorbite dal liquido. Da cui deriva:

$$A G_m dY = A L_m dX \quad (14)$$

Considerando le equazioni (12) e (13), la generica equazione per lo scambio di materia in colonna (**Figura 19**) può essere scritta come:

$$N'_A A dZ a = k_G a (P_{AG} - P_{Ai}) A dZ = k_L a (C_{Ai} - C_{AL}) A dZ \quad (15)$$

dove:

a = area superficiale dell'interfaccia per unità di volume della colonna;

Z = altezza del letto di riempimento;

$a dV = a A dZ$ = area di interfaccia per il trasferimento.

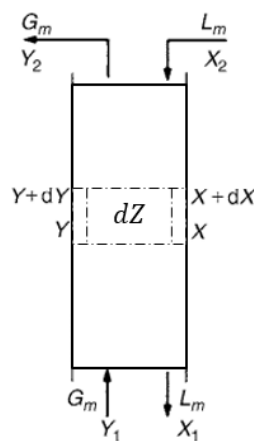


Figura 19. Trasferimento di materia in una sezione generica della colonna di assorbimento. Fonte [38], con modifiche.

Pertanto, si può scrivere:

$$G_m A dY = N'_A A dZ a = k_G a (P_{Ai} - P_{AG}) A dZ \quad (16)$$

Sapendo poi che:

$$P_{AG} = \frac{Y}{1+Y} P \quad (17)$$

E sostituendo l'equazione (17) in (16) si ottiene:

$$G_m dY = k_G a P \left(\frac{Y_i}{1 + Y_i} - \frac{Y}{1 + Y} \right) dZ = k_G a P \left[\frac{Y_i - Y}{(1 + Y_i)(1 + Y)} \right] \quad (18)$$

Quindi l'altezza richiesta nella colonna per passare da Y_1 ad Y_2 ¹² sarà data da:

$$\int_0^Z dZ = Z = \frac{G_m}{k_G a P} \int_{Y_1}^{Y_2} \frac{(1 + Y)(1 + Y_i) dY}{Y_i - Y} \quad (19)$$

che per miscele diluite può essere scritta come:

$$Z = \frac{G_m}{k_G a P} \int_{Y_1}^{Y_2} \frac{dY}{Y_i - Y} \quad (20)$$

Quando poi la concentrazione del componente gassoso da trasferire è bassa, intorno al 10%, il flusso di gas e liquido possono essere considerati essenzialmente costanti lungo la colonna e l'equazione per ricavare l'altezza può anche essere scritta come:

$$Z = \frac{G_m}{K_G a P} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - y_e} \quad (21)$$

cioè in termini di:

- K_G = coefficiente globale di scambio in fase gas;
- y_e = concentrazione nel gas che sarebbe in equilibrio con la concentrazione nel liquido;
- y_1, y_2 = frazione molare di soluto nel gas in coda e in testa colonna.

Analogamente per il liquido si ha:

$$Z = \frac{L}{K_L a C_t} \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x_e - x} \quad (22)$$

Dove:

- K_L = coefficiente globale di scambio in fase liquida;
- x_e = concentrazione nel liquido che sarebbe in equilibrio con la concentrazione di gas;
- x_1, x_2 = frazione molare di soluto nel liquido in coda e in testa colonna;
- C_t = concentrazione molare totale.

Per il dimensionamento conviene infine scrivere tale equazione in termini di unità di trasferimento HTU, dove il valore dell'integrale indica il numero di unità di trasferimento ed il gruppo di fronte al segno di integrale indica l'altezza di ogni unità.

$$Z = H_{OG} N_{OG} \quad (23)$$

e analogamente:

$$Z = H_{OL} N_{OL} \quad (24)$$

dove:

¹² Y_1 e Y_2 indicano le moli di soluto rispetto alle moli di inerte all'interno della fase gas, rispettivamente in coda ed in testa colonna.

$$H_{OG} = \frac{G_m}{K_G a P} \quad (25)$$

$$N_{OG} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - y_e} \quad (26)$$

$$H_{OL} = \frac{L}{K_L a C_t} \quad (27)$$

$$N_{OL} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x_e - x} \quad (28)$$

La relazione tra l'altezza totale di una unità di trasferimento ed il singolo film di unità di trasferimento H_G e H_L basati sulla forza spingente attraverso il film di gas e di liquido è data poi da:

$$H_{OG} = H_G + m \frac{G_m}{L_m} H_L \quad (29)$$

$$H_{OL} = H_L + \frac{L_m}{m G_m} H_G \quad (30)$$

dove m rappresenta la pendenza della curva di equilibrio, calcolata come rapporto tra la frazione molare del componente gassoso in fase gas ed in fase liquida.

Per una stima più rapida del numero di unità di trasferimento richieste per operare una data separazione è possibile anche usare il grafico in **Figura 20**:

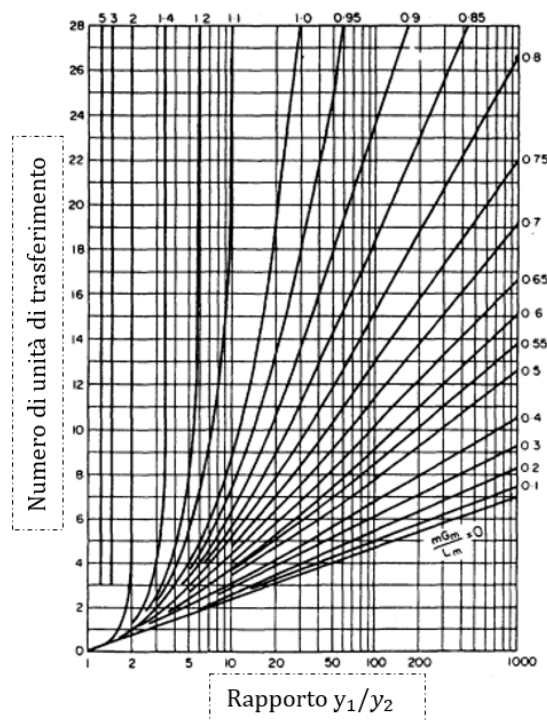


Figura 20. Numero di unità di trasferimento N_{OG} in funzione di y_1/y_2 , con $m G_m/L_m$ come parametro. Fonte [37], con modifiche.

dove il valore ottimale per il termine $m G_m/L_m$ è fissato al range 0.7-0.8 secondo uno studio di Colburn.

Nel progetto di Tesi in questione è stato utilizzato tale approccio ed il calcolo di y_1 ed y_2 è stato effettuato fissando i seguenti dati (**Tabella 4**):

Tabella 4. Dati per il calcolo delle unità di trasferimento.

Portata flue gas [kg/h]	% v/v CO ₂	Recupero CO ₂	Pressione in colonna [kg/cm ²]
600000	12	0.95	20.4

e utilizzando le seguenti relazioni:

$$y_1 = \frac{\% v/v}{100} \cdot 760 \cdot P \quad (31)$$

dove P = pressione, bar.

$$y_2 = y_1(1 - \text{recupero } CO_2) \quad (32)$$

Conoscendo quindi y_1 ed y_2 , e supponendo $m \frac{G_m}{L_m} = 0.8$ per questioni cautelative, è stato possibile ricavare il numero di unità di trasferimento N_{OG} .

2.9.2 Stima del diametro della colonna

La procedura per la stima del diametro della colonna consta di svariati *step*.

- **Step 1: determinazione della portata di liquido**

In primo luogo, è necessario fissare la portata di gas in ingresso alla colonna, pari ai valori riportati in **Tabella 5**:

Tabella 5. Portata massica e molare di flue gas.

G = Portata flue gas [kg/h]	[kg/s]	[kmol/s]
600000	166.66	5.80

cui è stato associato un peso molecolare pari a:

$$PM = 28.74$$

calcolato sulla base dei componenti presenti - cioè CO₂, H₂O, N₂ e O₂ - e delle loro percentuali.

In questo modo è stato poi possibile calcolare la portata molare attraverso il rapporto di quella massica ed il peso molecolare della miscela gassosa.

Per quanto riguarda la portata L di liquido, la sua stima è stata effettuata attraverso la seguente relazione:

$$\frac{m G_m}{L_m} = 0.8 \quad \rightarrow \quad \frac{m G}{L} = 0.8 \quad \rightarrow \quad L = \frac{m G}{0.8} \quad (33)$$

dove m, come già menzionato, rappresenta la pendenza della linea di equilibrio calcolata come:

$$m = \frac{\text{Frazione molare di } CO_2 \text{ in fase vapore}}{\text{Frazione molare di } CO_2 \text{ in fase liquida}} \quad (34)$$

Le condizioni sono quelle riportate in **Tabella 6**:

Tabella 6. Valori delle frazioni molari di anidride carbonica in fase vapore e in fase liquida.

Frazione molare di CO_2 in fase vapore	Frazione molare di CO_2 in fase liquida
0.12	0.0425

▪ **Step 2: determinazione grafica del fattore K_4**

Il passo successivo consiste nel determinare il fattore K_4 , rappresentato dalla seguente funzione:

$$K_4 = \frac{13.1 V_w^{*2} F_p \left(\frac{\mu_L}{\rho_L}\right)^{0.1}}{\rho_v(\rho_L - \rho_v)} \quad (35)$$

dove:

V_w^* = portata massica di gas per unità di area trasversale della colonna, $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{s}}\right]$

F_p = fattore di impaccamento, $[\text{m}^{-1}]$

μ_L = viscosità del liquido, $\left[\frac{\text{Ns}}{\text{m}^2}\right]$

ρ_L, ρ_v = densità del liquido e del gas, $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$

Il suo valore può anche essere ricavato tramite il grafico mostrato in **Figura 21**, che correla:

- le portate di liquido e gas,
 - le proprietà fisiche del sistema,
 - le caratteristiche di riempimento,
- con la portata massica di gas per unità di area trasversale della colonna; mentre le linee rappresentative delle perdite di carico sono considerate come parametro.

Volendo utilizzare tale grafico, è quindi necessario calcolare il valore del fattore di flusso F_{LV} , cioè dell'ascissa, la cui relazione è:

$$F_{LV} = \frac{L_w^*}{V_w^*} \sqrt{\frac{\rho_v}{\rho_L}} \quad (36)$$

con L_w^* = portata massica di liquido per unità di area trasversale della colonna, $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{s}}\right]$.

Essendo V_w^* e L_w^* delle portate per unità della stessa superficie, la relazione può anche essere scritta come:

$$F_{LV} = \frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho_v}{\rho_L}} \quad (37)$$

dove il valore della densità del gas alla temperatura $T=50^\circ\text{C}$ è stato ricavato attraverso la legge dei gas perfetti e risulta pari a 21.82 kg/m^3 , mentre la densità del liquido è stata reperita da PRO II e risulta pari a 1048 kg/m^3 .

Pertanto, noto F_{LV} , e scelto il parametro delle perdite di carico pari a $83 \text{ mm di acqua/metro di riempimento}$ ¹³, è stato possibile ricavare il valore di K_4 .

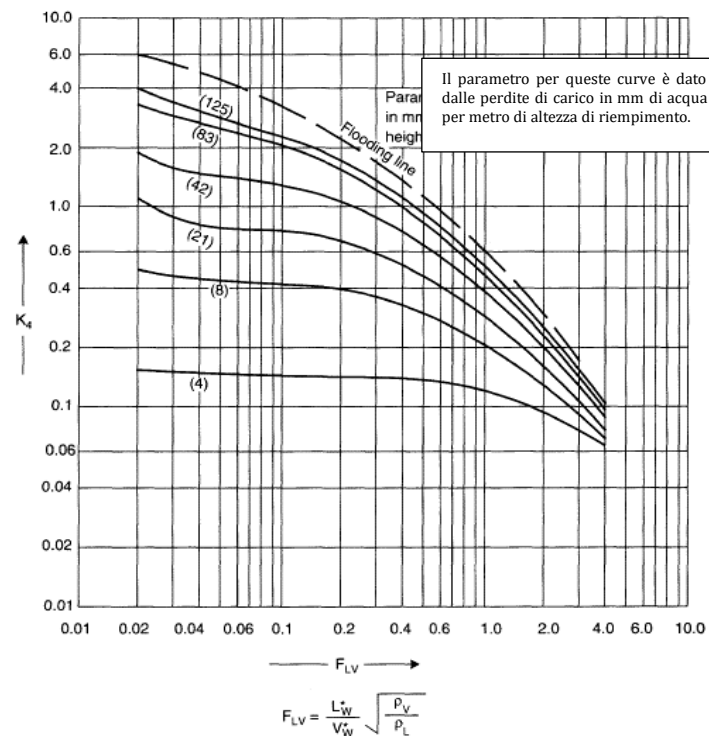


Figura 21. Correlazione grafica per ricavare il fattore K_4 utilizzando le perdite di carico come parametro. Fonte [37], con modifiche.

▪ **Step 3: determinazione della portata di gas per unità di superficie**

A questo punto, dalla relazione [35], risulta possibile stimare per formula inversa la portata V_w^* . Questa sarà data da:

$$V_w^* = \left[\frac{K_4 \rho_v (\rho_L - \rho_v)}{13.1 F_p \left(\frac{\mu_L}{\rho_L} \right)^{0.1}} \right]^{1/2} \quad (38)$$

¹³ Tale valore è stato scelto sulla base del fatto che, più esso è alto, più il fattore K_4 aumenta e minore sarà l'altezza finale del riempimento della colonna. Per questo motivo si è cercato di trovare un compromesso tra perdite di carico annesse e altezza finale, che ha indirizzato alla scelta di $83 \text{ mm di acqua/metro riempimento}$.

dove il valore di K_4 è quello determinato allo *step* precedente, μ_L è stato stimato tramite PRO II e vale circa 0.001 N s/m^2 , mentre F_p è una funzione del riempimento scelto per la colonna. I dati relativi sono stati ricavati da letteratura [37].

In questo caso è stata selezionata la tipologia *Pall rings* in metallo con dimensione pari a 2", cui corrispondono i dati in **Tabella 7**:

Tabella 7. Valori di densità, area superficiale e fattore di impaccamento per il tipo di riempimento scelto.

Bulk density [kg/m ³]	Surface area a [m ² /m ³]	Packing factor F_p [m ⁻¹]	Dimensione letto d_p [mm]
353	102	66	51

▪ **Step 4: determinazione dell'area richiesta dalla colonna e del diametro**

Infine, una volta calcolato il valore di V_w^* , è possibile ricavare il valore della sezione trasversale della colonna, dato da:

$$A = \text{Area della colonna} = \frac{G}{V_w^*} \quad (38)$$

Conseguentemente è possibile calcolare anche il valore di L_w^* :

$$L_w^* = \frac{L}{A} \quad (39)$$

e del diametro della colonna, il cui risultato sarà riportato in [m]:

$$D = \sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot A} \quad (40)$$

2.9.3 Calcolo di H_{OG} e dell'altezza del riempimento

Il calcolo dell'altezza di riempimento è effettuato sulla base dell'equazione [23], la quale afferma che:

$$Z = H_{OG} N_{OG}$$

Poiché N_{OG} è già stato determinato, è necessario adesso calcolare il valore di H_{OG} , cioè dell'altezza della singola unità di trasferimento. La formulazione è riportata nell'equazione [25] e richiede la conoscenza dell'area effettiva a_w e dei coefficienti di scambio di materia k_L e k_G . Il metodo utilizzato a tale scopo è quello formulato da Onda et al., il quale consta di diverse fasi.

▪ **Step 1: determinazione dell'area effettiva a_w**

La prima fase per poter determinare l'altezza del riempimento è stimarne l'area effettiva per unità di volume ([m²/m³]), indicata con a_w . Il suo valore è determinato attraverso l'equazione [41]:

$$\frac{a_w}{a} = 1 - \exp \left[-1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L} \right)^{0.75} \left(\frac{L_w^*}{a \mu_L} \right)^{0.1} \left(\frac{L^{*2} a}{\rho_L^2 g} \right)^{-0.05} \left(\frac{L_w^*}{\rho_L \sigma_L a} \right)^{0.2} \right] \quad (41)$$

dove:

a = area del riempimento per unità di volume, m^2 / m^3 ;

σ_c = è la tensione superficiale critica specifica per il tipo particolare di riempimento, il cui valore è stato ottenuto da letteratura [37]. Per un riempimento in metallo si ottiene $102 m^2 / m^3$.

σ_L = è la tensione superficiale del liquido, in questo caso stimata tramite PRO II e pari a $0.05 N/m$;

g = accelerazione di gravità, pari a $9.81 m/s^2$.

Dall'equazione [41] è quindi possibile stimare a_w :

$$a_w = a \left\{ 1 - \exp \left[-1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L} \right)^{0.75} \left(\frac{L_w^*}{a \mu_L} \right)^{0.1} \left(\frac{L^{*2} a}{\rho_L^2 g} \right)^{-0.05} \left(\frac{L_w^{*2}}{\rho_L \sigma_L a} \right)^{0.2} \right] \right\} \quad (42)$$

▪ **Step 2: determinazione dei coefficienti di diffusione D_v e D_L**

Una stima attendibile per il valore del coefficiente di diffusione nel caso del gas è possibile ottenerla attraverso la correlazione di Fuller et al., mostrata nell'equazione [43]:

$$D_v = \frac{1.010 \cdot 10^{-7} T^{1.75} \left(\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b} \right)}{P \left[(\sum_a v_i)^{\frac{1}{3}} + (\sum_b v_i)^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (43)$$

dove:

D_v = coefficiente di diffusione, $\frac{m^2}{s}$;

T = temperatura, pari a $323K$;

P = pressione, bar;

M_a, M_b = pesi molecolari dei componenti a e b ;

$\sum_a v_i, \sum_b v_i$ = somma dei coefficiente di diffusione di volume per i componenti a e b , i cui valori sono ricavati da letteratura [37].

Nel caso specifico in esame con a verrà indicata l'anidride carbonica, mentre con b la miscela di acqua e DEA, pertanto:

- per ciò che riguarda la CO_2 , il valore del volume di diffusione è ricavabile direttamente da letteratura ed è pari a 26.9,
- mentre per la soluzione liquida di acqua e DEA sarà necessario calcolare separatamente quello dei due composti e poi considerare una composizione percentuale rispettivamente pari a 60% e 40%.

$$v_{H_2O} = (2 \cdot v_H) + (1 \cdot v_O)$$

$$v_{DEA} = (4 \cdot v_C) + (11 \cdot v_H) + (1 \cdot v_N) + (2 \cdot v_O)$$

$$v_{H_2O+DEA} = (0.6 \cdot v_{H_2O}) + (0.4 \cdot v_{DEA}) = 47.43$$

La stima del coefficiente di diffusione nel caso del liquido è stata invece effettuata sulla base di studi di Wilke and Chang [37], la cui equazione è riportata di seguito:

$$D_L = \frac{1.173 \cdot 10^{-13} (\phi M)^{0.5} T}{\mu V_m^{0.6}} \quad (44)$$

dove:

D_L = diffusività del liquido, m²/s;

ϕ = fattore di associazione per il solvente, in questo caso considerato pari a quello dell'acqua, cioè 2.6;

M = peso molecolare del solvente, in questo caso quello di acqua e DEA, pari a 58.46;

μ = viscosità del liquido, approssimata a quella dell'acqua, mNs/m²;

V_m = volume molare del soluto al suo punto di ebollizione, m³/kmol. Esso viene stimato da letteratura [48] ed è in tal caso pari a quello dell'anidride carbonica, cioè 0.034.

T = temperatura, K. Il valore è quello relativo alla corrente liquida, pari a 318 K.

▪ **Step 3: calcolo dei coefficienti di scambio di materia lato liquido e lato gas**

Il coefficiente di scambio di materia lato liquido viene calcolato attraverso l'equazione [45], la quale afferma che:

$$k_L = \left(\frac{\rho_L}{\mu_L g}\right)^{-1/3} \cdot 0.0051 \left(\frac{L_w^*}{a_w \mu_L}\right)^{2/3} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L}\right)^{-1/2} (a d_p)^{0.4} \quad (45)$$

dove:

d_p = dimensione del letto, m.

Per quanto riguarda invece il coefficiente di scambio lato gas si utilizza l'equazione [46]:

$$k_G = \frac{D_v a}{R T} K_5 \left(\frac{V_w^*}{a \mu_v}\right)^{0.7} \left(\frac{\mu_v}{\rho_v D_v}\right)^{1/3} (a d_p)^{-2.0} \quad (46)$$

dove:

μ_v = viscosità del gas, Ns/m²;

R = costante universale dei gas perfetti, pari a 0.08314 [bar m³ / kmol K];

K_5 = 5.23 per dimensioni del riempimento sopra i 15 mm, e 2 per dimensioni minori di 15mm.

▪ **Step 4: Calcolo di G_m e L_m**

Il calcolo delle portate molari per unità di superficie di liquido e gas risulta molto semplice, in quanto è sufficiente effettuare i seguenti rapporti:

$$G_m = \frac{V_w^*}{PM_{gas}} \quad (47)$$

$$L_m = \frac{L_w^*}{PM_{liq}} \quad (48)$$

dove PM_{gas} e PM_{liq} indicano rispettivamente i pesi molecolari della corrente gassosa e di quella liquida, pari a 29 e 58.46.

▪ **Step 5: calcolo di H_G e H_L**

A questo punto è possibile calcolare i valori di H_G ed H_L tramite le equazioni [49] e [50].

$$H_G = \frac{G_m}{k_G a_w P} \quad (49)$$

$$H_L = \frac{L_m}{k_L a_w C_t} \quad (50)$$

dove C_t è stato calcolato come il rapporto tra la densità ed il peso molecolare del liquido.

▪ **Step 6: calcolo di H_{OG} e dell'altezza di riempimento Z**

Infine, è possibile calcolare H_{OG} tramite l'equazione [29] e, di conseguenza, il valore dell'altezza Z di riempimento tramite l'equazione [23].

2.9.4 PRO II

La procedura analitica mostrata al paragrafo precedente ha permesso di ottenere il numero di stadi necessari per la colonna di assorbimento (**Figura 22**). Pertanto, una volta noti, è stato possibile effettuare la simulazione su PRO II.

Per ciò che riguarda gli algoritmi proposti dal *software* le alternative disponibili sono svariate, ma in questo caso è stato selezionato il modello di *default*, ovvero il metodo "inside-out". Esso risolve in modo efficiente e rapido molti problemi relativi alla distillazione o all'estrazione e possiede uno schema di convergenza basato su due cicli: uno interno in cui vengono utilizzati modelli termodinamici semplici per risolvere i bilanci termici e le equazioni relative alle "*performance specification*", e uno esterno, in cui invece vengono aggiornati i dati termodinamici e vengono risolte le equazioni di equilibrio per ogni piatto della colonna¹⁴.

Il numero di iterazioni predefinite che vengono effettuate dall'algoritmo sono quelle corrispondenti al ciclo esterno, il cui valore massimo è fissato pari a 30. Tuttavia, quando viene applicato uno smorzamento, si rende necessario aumentare tale valore. Nel caso specifico in esame, al fine di rendere più stabile la simulazione e portarla a convergenza, è stato inserito un *damping factor* (α) pari a 0.4, motivo per cui il numero di iterazioni richieste è passato da 30 a 100.

Da un punto di vista teorico questo può essere spiegato osservando che, per ogni iterazione, la soluzione ϕ viene aggiornata come di seguito:

$$\phi_{i+1} = \alpha \phi_{i+1} + (1 - \alpha)\phi_i$$

Pertanto, abbassare il *damping factor* si traduce nella riduzione dell'entità della correzione: il valore della nuova iterata sarà uguale a quello dell'iterata precedente più una frazione della nuova. È naturale quindi arrivare alla conclusione che, più basso è il *damping factor*, maggiore sarà il tempo richiesto dalla colonna per raggiungere la convergenza. Di conseguenza, il numero di iterazioni dovrà aumentare necessariamente.

Per quanto concerne l'inquadramento del profilo di pressione, è stato invece sufficiente specificare la *Top tray pressure* e le perdite di carico totali in colonna, i cui valori sono stati rispettivamente fissati pari a 20.4 kg/cm² e 0.0663 kg/cm².

¹⁴ Fonte: AVEVA PRO II.

Infine, l'ultima specifica da menzionare è quella relativa alle fasi coinvolte: in questo caso si tratta di una liquida e una gassosa, motivo per cui è stato selezionato il metodo di calcolo VLE (*Vapor Liquid Equilibrium*).

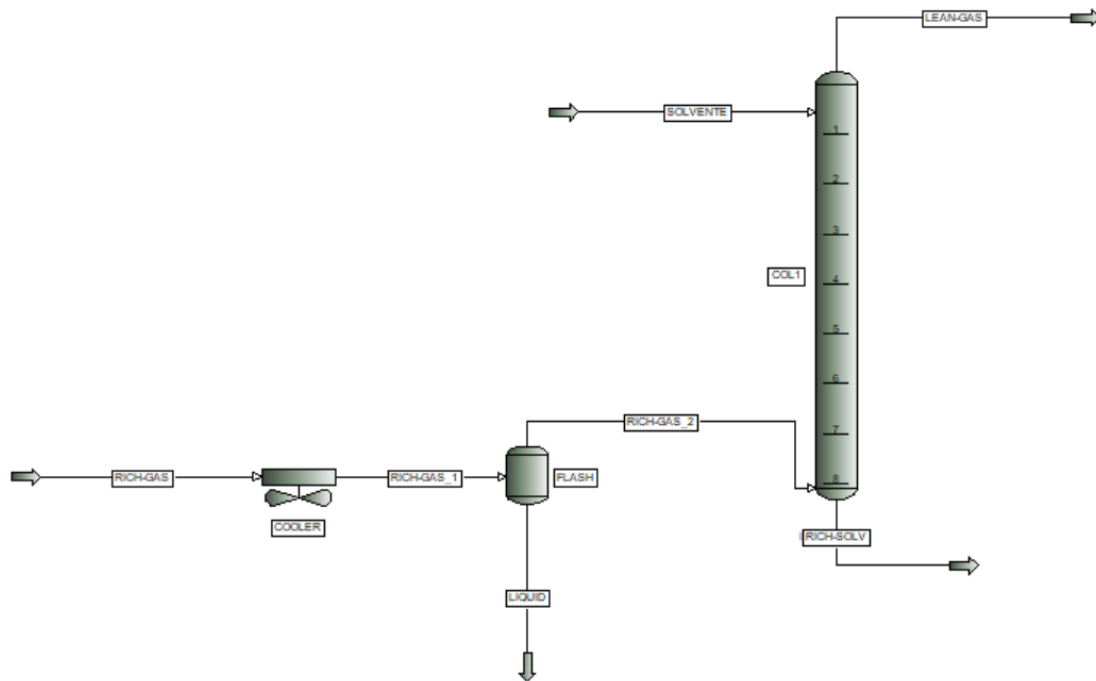


Figura 22. Schema di progetto compresa la colonna di assorbimento.

2.10 Colonna di desorbimento

Una volta terminato il processo di assorbimento, la soluzione di acqua e DEA carica di anidride carbonica deve essere sottoposta ad una fase di rigenerazione. Il fenomeno viene condotto all'interno di una colonna di desorbimento, che si configura qui come una colonna di distillazione.

L'alimentazione viene immessa in corrispondenza di un piatto usualmente compreso tra la coda e la testa della colonna, dove sarà possibile identificare una corrente liquida e una gassosa che si muovono contro-corrente. La prima scende verso il basso e si arricchisce del componente meno volatile, ovvero l'acqua e la DEA, la seconda va verso l'alto e si arricchisce di quello più volatile, cioè la CO₂.

Gli elementi che consentono il corretto funzionamento del sistema sono il condensatore ed il ribollitore, che hanno rispettivamente il compito di prelevare calore latente dalla corrente gassosa e fornire calore latente ad una quota parte di quella liquida. A questo proposito è quindi possibile definire il rapporto di riflusso, che relaziona la parte di corrente in fase gas che viene spillata dalla colonna con quella che invece viene reimpressa:

$$R = \frac{\text{reimmessa}}{\text{spillata}} = \frac{L}{D}$$

Determinata la posizione dell'alimentazione, è possibile individuare due sezioni della colonna: quella inferiore, che consente la rimozione della CO₂ dal liquido e per questo viene definita di *stripping*, e quella superiore, che permette l'aumento della sua concentrazione e viene denominata

di *arricchimento* (o *rettifica*). Quando l'obiettivo del processo è quello di rimuovere un componente volatile da un solvente, la sezione di rettifica può essere omessa, e la colonna può essere chiamata unicamente di "*stripping*": il caso in esame corrisponde proprio a questa circostanza. Al termine del processo si otterranno quindi due correnti:

- quella gassosa di anidride carbonica e residui di azoto e ossigeno, che verrà inviata alla sezione di purificazione;
- quella di acqua e DEA, che può essere re-immessa nella colonna di assorbimento.

2.11 Dimensionamento della colonna di desorbimento

La procedura rigorosa per il dimensionamento dello *stripper* richiederebbe l'impiego di equazioni e metodi specifici per le colonne di distillazione. Tuttavia, in questo caso, si è assunto di poter utilizzare la stessa procedura usata per la colonna di assorbimento, pur con alcune modifiche. Ciò ha implicato la necessità di usare in modo integrato il software di calcolo PRO II e la procedura analitica mostrata in precedenza.

2.11.1 Stima del numero di stadi

La procedura seguita per la determinazione del numero di stadi dello *stripper* si differenzia leggermente da quella utilizzata per la colonna di assorbimento. Infatti, al fine di disporre dei dati necessari al calcolo analitico, si è resa necessaria una simulazione di primo tentativo su PRO II.

Una volta ottenuti i risultati per un valore ipotetico di stadi pari a 10, è stato quindi possibile utilizzare il grafico mostrato in **Figura 20** e proseguire con le modalità adottate nel caso dell'assorbitore considerando questa volta una portata $G = 100000$ kg/h (approssimata a quella di testa dello *stripper*).

Il valore di $m G_m/L_m$ è stato fissato pari a 0.8, mentre il calcolo di y_1 ed y_2 è stato effettuato attraverso le relazioni (31) e (32). In particolare, il valore utilizzato per la %v/v CO_2 è stato assunto pari a quello riscontrato nella corrente di testa, cioè 60, mentre il valore di pressione è stato settato pari a quello della corrente in ingresso alla colonna, cioè 1.9 bar. Infine, il *recovery* è stato assunto pari al 95%.

2.11.2 Stima del diametro della colonna

Anche la procedura per la stima del diametro ricalca quella eseguita per la colonna di assorbimento.

▪ **Step 1: determinazione della portata di liquido**

In primo luogo, è stata fissata la portata di gas, il cui valore è stato assunto pari a quello in uscita dalla testa della colonna ($G = 100000$ kg/h).

Per quanto riguarda la portata L di liquido, la sua stima è stata effettuata attraverso la relazione (33), mentre per il calcolo di m è stata utilizzata la relazione (34) e si è assunto che:

- la frazione molare di CO_2 in fase vapore fosse quella della corrente di testa, pari a 0.465,
- la frazione molare di CO_2 in fase liquida fosse quella della corrente in ingresso allo *stripper*, pari a 0.076.

- **Step 2: determinazione grafica del fattore K_4**

Il passo successivo consiste nel determinare il fattore K_4 attraverso il grafico mostrato in **Figura 21**. Il valore dell'ascissa è calcolato tramite l'equazione [37] e prescinde la conoscenza della densità del gas alla temperatura di 85°C, cioè quella raggiunta in testa colonna. Per quanto riguarda la densità del liquido, invece, si è utilizzata quella della corrente in ingresso allo *stripper*. Entrambi i dati sono quindi stati ricavati da PRO II e valgono rispettivamente 2.22 e 935.5 kg/m³. Infine, noto F_{LV} , e scelte nuovamente le perdite di carico pari a 83 mm di acqua/metro di riempimento, è stato possibile ricavare il valore del fattore in esame.

- **Step 3: determinazione della portata di gas per unità di superficie**

A questo punto risulta possibile stimare la portata V_w^* dalla relazione [38], dove il valore di K_4 è quello determinato allo step precedente, mentre F_p è una funzione del riempimento scelto per la colonna. I dati relativi possono essere ricavati da letteratura [37], facendo riferimento alla tipologia *Pall rings* in metallo con dimensione pari a 2" (vedere colonna di assorbimento).

- **Step 4: determinazione dell'area richiesta dalla colonna e del diametro**

Infine, una volta calcolato V_w^* , è possibile ricavare il valore della sezione trasversale della colonna tramite l'equazione [38] e stimare L_w^* attraverso la [39]. Il diametro della colonna sarà invece fornito dall'espressione [40].

2.11.3 Calcolo di H_{OG} e dell'altezza del riempimento

Il calcolo dell'altezza di riempimento è effettuato sulla base dell'equazione [23] e richiede le stesse fasi esposte per il caso dello *stripper*.

- **Step 1: determinazione dell'area effettiva a_w**

Per determinare l'altezza del riempimento è necessario innanzitutto stimare l'area effettiva per unità di volume a_w tramite l'equazione [42]. Il valore della tensione superficiale critica σ_c è stato considerato pari a quello riportato per il riempimento in metallo, stimabile da letteratura [48], mentre il valore della tensione superficiale del liquido è stato ottenuto da PRO II (e pari a quello della corrente in ingresso alla colonna, cioè 0.044 N/m).

- **Step 2: determinazione dei coefficienti di diffusione D_V e D_L**

La stima del coefficiente di diffusione del gas si ottiene attraverso l'equazione [43]. La procedura è identica a quella già esaminata, con la differenza che in questo caso la temperatura è quella della corrente in ingresso alla colonna, cioè 379 K (106°C). I volumi di diffusione sono gli stessi mostrati per l'assorbitore. Per quanto riguarda il coefficiente di diffusione del liquido è stata invece utilizzata l'equazione [44], dove:

- per la viscosità sono stati utilizzati il valore della corrente entrante allo *stripper*, pari a 1.6 m Ns/m²;
- per il volume molare si è considerato quello associato all'anidride carbonica, pari a 0.034 m³/kmol.

- **Step 3: calcolo dei coefficienti di scambio di materia lato liquido e lato gas**

I coefficienti di scambio di materia lato liquido e lato gas sono stati rispettivamente calcolati attraverso le espressioni [45] e [46], tenendo conto dei dati ottenuti fino ad ora.

▪ **Step 4: Calcolo di G_m e L_m**

Per quanto riguarda le portate molari per unità di superficie di liquido e gas, il calcolo è stato effettuato attraverso le equazioni [47] e [48] e conoscendo i pesi molecolari della corrente gassosa e di quella liquida (pari a quelli mostrati per l'assorbitore).

▪ **Step 5: calcolo di H_G e H_L**

A questo punto è possibile calcolare i valori di H_G ed H_L tramite le equazioni [49] e [50] sapendo che C_t è stato calcolato come il rapporto tra la densità ed il peso molecolare del liquido.

▪ **Step 6: calcolo di H_{OG} e dell'altezza di riempimento Z**

Infine, è possibile calcolare H_{OG} tramite l'equazione [29] e, di conseguenza, il valore dell'altezza Z di riempimento tramite l'equazione [23].

2.11.4 PRO II

La procedura analitica mostrata al paragrafo precedente ha permesso di ottenere il numero effettivo di stadi necessari per la colonna di assorbimento (**Figura 23**). Pertanto, una volta noti, è stato possibile effettuare la simulazione corretta su PRO II.

Anche qui è stato utilizzato l'algoritmo predefinito *Inside-out*, una modalità di calcolo VLE ed un numero di iterazioni pari a 100. Per favorire la convergenza è stato poi imposto un coefficiente di smorzamento pari a 0.4.

Per quanto riguarda il profilo di pressione, è stato necessario specificare la *Top tray pressure* e le perdite di carico totali in colonna, i cui valori sono stati rispettivamente fissati pari a 1,5 kg/cm² e 0.1 kg/cm²: essi sono stati forniti dall'azienda e derivano da studi di modelli investigati da loro in precedenza.

La differenza rispetto alla colonna di assorbimento sta nel fatto che qui è presente sia il condensatore che il ribollitore, motivo per cui sono state inserite due ulteriori specifiche. La prima è quella sulla temperatura in testa colonna, la seconda fa invece riferimento al *reflux rate*: i loro valori sono stati stabiliti sulla base del corretto avvenimento del processo di desorbimento e tenendo conto delle spese energetiche coinvolte.

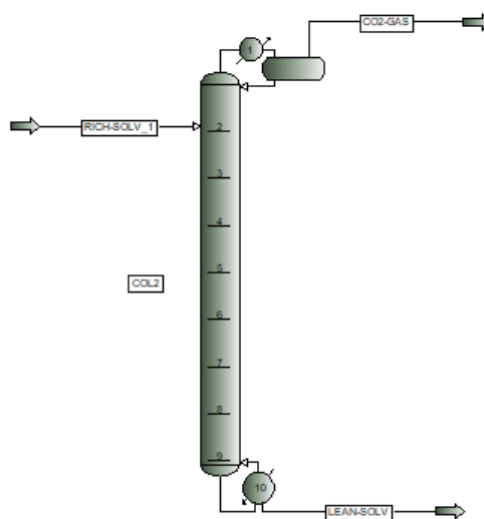


Figura 23. Schema dello stripper.

2.12 Scambiatore di calore

Fino ad ora è stato illustrato il meccanismo di cattura dell'anidride carbonica e quello di rigenerazione del solvente. Tuttavia, al fine di ridurre la spesa energetica associata al processo, si è deciso di porre tra le due colonne descritte precedentemente uno scambiatore di calore.

Il meccanismo consiste nel riscaldare la corrente entrante allo *stripper* utilizzando il calore del solvente rigenerato: in questo modo è stato possibile ridurre il calore da fornire in colonna e, contestualmente, favorire entrambi i processi di assorbimento e *stripping*.

In primo luogo, è stato quindi simulato su PRO II lo scambiatore in questione, così da ottenere i dati necessari al successivo dimensionamento. È opportuno specificare che, in questa fase, non è stata attuata la simulazione rigorosa di tale apparecchiatura, ma è stato utilizzato il layout SIMPLE HX (**Figura 24**). Quest'ultimo richiede un'unica specifica, identificata in questo caso con il *Minimum Internal Temperature Approach (MITA)*: essa rappresenta la minima differenza di temperatura tra il fluido freddo e quello caldo ed è stata qui fissata a 10°C.

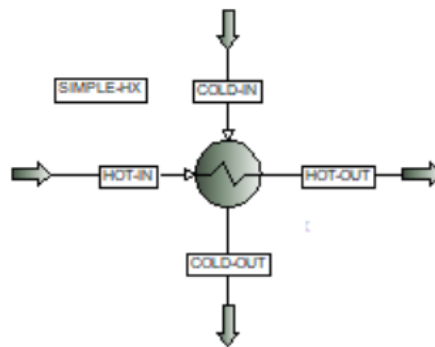


Figura 24. SIMPLE-HX.

Questo approccio ha pertanto consentito di valutare i benefici dell'utilizzo di uno scambiatore per il recupero termico. Tuttavia, al fine di attuare un'analisi più approfondita e conoscere il valore del coefficiente di scambio globale e dell'area di scambio richiesta, è stata effettuata una procedura di dimensionamento. Al termine, i risultati ottenuti saranno utilizzati per operare la simulazione rigorosa dello scambiatore tramite il layout RIGOROUS HX.

2.12.1 Dimensionamento dello scambiatore di calore

La procedura per il dimensionamento di uno scambiatore richiede anzitutto di identificare la tipologia che si intende utilizzare: in questo caso è stato selezionato uno scambiatore a fascio tubiero, che rappresenta la categoria più utilizzata nell'industria chimica.

La natura del calcolo è di tipo iterativo e consta di diverse fasi:

- **Step 1: Specifiche di progetto**

Il primo passo per procedere al dimensionamento di uno scambiatore consiste nel determinare le proprietà dei fluidi coinvolti, nonché le portate delle correnti e il calore da dover scambiare.

Per semplicità verrà seguita la seguente nomenclatura:

- con A verrà definita la corrente rigenerata che viene reimpressa all'assorbitore, che sarà sottoposta ad un raffreddamento;
- con B verrà invece definita la corrente di acqua e DEA da inviare allo stripper, che sarà sottoposta ad un riscaldamento.

Per ciò che riguarda la corrente A, il fluido risulta monofasico, motivo per cui le proprietà annesse sono state direttamente ricavate da PRO II. Esse sono state calcolate ad una temperatura intermedia tra ingresso e uscita e sono elencate in **Tabella 8**:

Tabella 8. Unità di misura per i calcoli relativi allo scambiatore.

Proprietà		A	B
Portata	kg/h	671925.02	721764.82
Densità	kg/m ³	1001.51	939.08
T ₁	°C	128.40	96.44
T ₂	°C	106.44	106.07
Pressione	bar	24.51	1.96
Viscosità	cP	2.167	1.45
Conduttività	W/ m °C	0.232	0.192
Calore specifico	kJ / kg °C	2.83	0.672

Per la corrente B, invece, la caratterizzazione risulta più complicata. Questo è dovuto al fatto che il fluido risulta bifasico, quindi, oltre a stimare le proprietà ad una temperatura intermedia tra ingresso e uscita, sarà necessario fare una media tra quelle della porzione liquida e quelle della quota parte gassosa.

Un altro fattore importante da stabilire è il così detto *fouling factor*, cioè il fattore di sporcamento. Infatti, molti dei fluidi di servizio tendono a sporcare le superfici di scambio di calore, con il conseguente abbassamento del coefficiente di scambio globale. Per questo motivo si rende necessario un sovra-dimensionamento dello scambiatore, così da tenere conto dell'abbassamento delle prestazioni.

In questo caso, è stato fissato un fattore di sporcamento pari a $0.0004 \text{ (W/m}^2 \text{ °C)}^{-1}$: tale valore è giustificato dal fatto che entrambe le correnti sono essenzialmente composte da acqua, DEA e anidride carbonica, le quali hanno rispettivamente un fattore di sporcamento pari a $0.0003 \text{ (W/m}^2 \text{ °C)}^{-1}$, $0.0003 \text{ (W/m}^2 \text{ °C)}^{-1}$ e $0.001 \text{ (W/m}^2 \text{ °C)}^{-1}$ da letteratura. Pertanto, è stato scelto un valore complessivo di $0.0004 \text{ (W/m}^2 \text{ °C)}^{-1}$.

In questa fase va anche calcolato il valore del calore Q, che è stato qui determinato da PRO II.

▪ **Step2: ipotesi sul valore del coefficiente di scambio globale U**

Il valore del coefficiente di scambio globale può essere determinato a partire da dati noti dalla letteratura [37]. Tuttavia, è da tenere conto che, una volta effettuata un'ipotesi di primo tentativo, il risultato finale potrà essere stabilito solo a valle della procedura iterativa.

▪ **Step 3: categoria di scambiatore e dimensioni**

L'equazione alla base della progettazione di uno scambiatore è:

$$Q = U A \Delta T_m \quad (51)$$

dove:

U = coefficiente di scambio globale, $W/m^2\text{°C}$;
 A = area di scambio, m^2 ;
 ΔT_m = la differenza media di temperatura, °C .

Per questo motivo, prima ancora di determinare l'area di scambio, risulta necessario fare una stima del ΔT_m . Per flussi contro-correnti si utilizza il delta di temperatura medio logaritmico, il cui valore è determinato dall'equazione [52]:

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln\left(\frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_1}\right)} \quad (52)$$

dove:

T_1 = temperatura ingresso lato mantello, pari a 128.4 °C ;
 T_2 = temperatura uscita lato mantello, pari a 106.44 °C ;
 t_1 = temperatura ingresso lato tubi, pari a 96.44 °C ;
 t_2 = temperatura uscita lato tubi, pari a 106.07 °C ;

Tuttavia, nella maggior parte degli scambiatori, il flusso può non essere perfettamente equi o contro-corrente, motivo per cui si introduce un fattore F_t di correzione che tiene conto di questa deviazione. Esso è una funzione di:

- temperatura del mantello e dei tubi;
- del numero di passaggi lato tubi e lato mantello.

Normalmente, risulta quindi correlato a due rapporti adimensionali:

$$R = \frac{T_1 - T_2}{t_2 - t_1} \quad (53)$$

$$S = \frac{t_2 - t_1}{T_1 - t_1} \quad (54)$$

Una volta determinati questi due valori è possibile stabilire F_t mediante grafico. In letteratura ne esistono molti, ma in questo caso è stato utilizzato quello riportato in **Figura 25**:

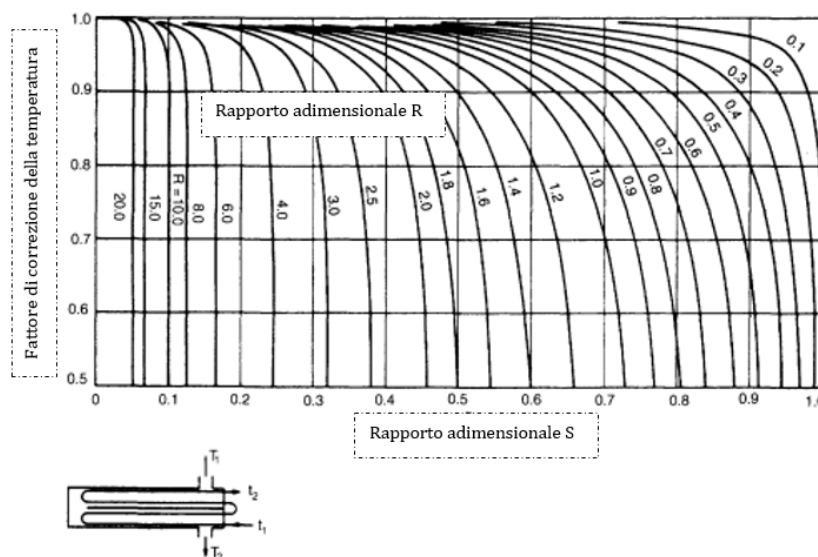


Figura 25. Fattore di correzione della temperatura: due passaggi lato mantello; quattro o multipli di quattro lato tubi. Fonte [37], con modifiche.

Infine, è stato calcolato il valore effettivo della differenza di temperatura attraverso l'equazione [55]:

$$\Delta T_m = F_t \Delta T_{lm} \quad (55)$$

▪ **Step 4: area di scambio**

Stabilito il valore di $Q = 11598 \text{ kW}$, ipotizzato quello di U e calcolato il ΔT_m risulta possibile determinare l'area di scambio con l'equazione [56]:

$$A = \frac{Q}{U \Delta T_m} \quad (56)$$

▪ **Step 5: layout e dimensione dei tubi**

I fattori principali che concorrono alla scelta per la collocazione dei flussi lato mantello e lato tubi sono la tendenza allo sporcamento e alla corrosione: in genere si preferisce allocare il fluido più corrosivo e sporcante lato tubi. Poiché in questo caso entrambe le correnti contengono sia acqua che DEA, la collocazione risulta pressoché indifferente. La decisione è stata comunque quella di inserire la corrente A lato tubi e la corrente B lato mantello.

La progettazione richiede inoltre di stabilire:

- il materiale per i tubi e il mantello;
- le dimensioni dei tubi, cioè il diametro esterno OD , in tal caso pari a 25 mm;
- lo spessore s , stimato da letteratura [37], considerato pari a 2 mm e a seguito di cui è possibile determinare il diametro interno ID ;
- la lunghezza L , considerata pari a 7.32 m (valori standard: 6, 8, 12, 16, 20 o 24 ft).
- il passo p , che può essere quadrato o triangolare. Il valore raccomandato è 1.25 OD .

▪ **Step 6: numero di tubi**

Il passaggio successivo da fare è stabilire l'area per ogni tubo e, conseguentemente, il numero di tubi necessari:

$$Area \text{ di un tubo} = L \cdot OD \cdot \pi \quad (57)$$

$$Numero \text{ di tubi} = \frac{A}{Area \text{ di un tubo}} \quad (58)$$

Inoltre, è importante verificare che la velocità del fluido all'interno dei tubi non vada oltre i 2 m/s. Ciò è dovuto al fatto che, sebbene le alte velocità consentano di raggiungere alti valori dei coefficienti di trasferimento, anche le perdite di carico subiscono un aumento. La velocità può essere determinata come di seguito:

$$Area \text{ trasversale di un tubo} = \frac{\pi}{4} ID^2$$

$$Area \text{ per passaggio} = \frac{n^\circ \text{ tubi}}{n^\circ \text{ passaggi}} \cdot area \text{ trasversale di un tubo}$$

$$Portata A = \frac{portata \text{ massica}}{\rho_A}$$

$$v = \frac{\text{Portata } A}{\text{Area per passaggio}}$$

dove le aree sono calcolate in [m²], la portata di A in [m³/s] e la velocità in [m/s].

▪ **Step 7: Diametro del fascio e del mantello**

Il diametro del fascio viene stimato attraverso la seguente espressione:

$$D = OD \left(\frac{N_t}{K_1} \right)^{\frac{1}{n_1}} \quad (59)$$

dove:

N_t = numero di tubi;

D = diametro del fascio, [mm];

OD = diametro esterno scelto per i tubi, [mm].

mentre K_1 e n_1 sono determinati da letteratura [37], rispettivamente pari a 0.0365 e 2.675.

A questo punto, noto il diametro del fascio, risulta quindi possibile stimare la *bundle clearance* (gioco) attraverso il grafico mostrato in **Figura 26** e, successivamente, il diametro del mantello con l'equazione [60].

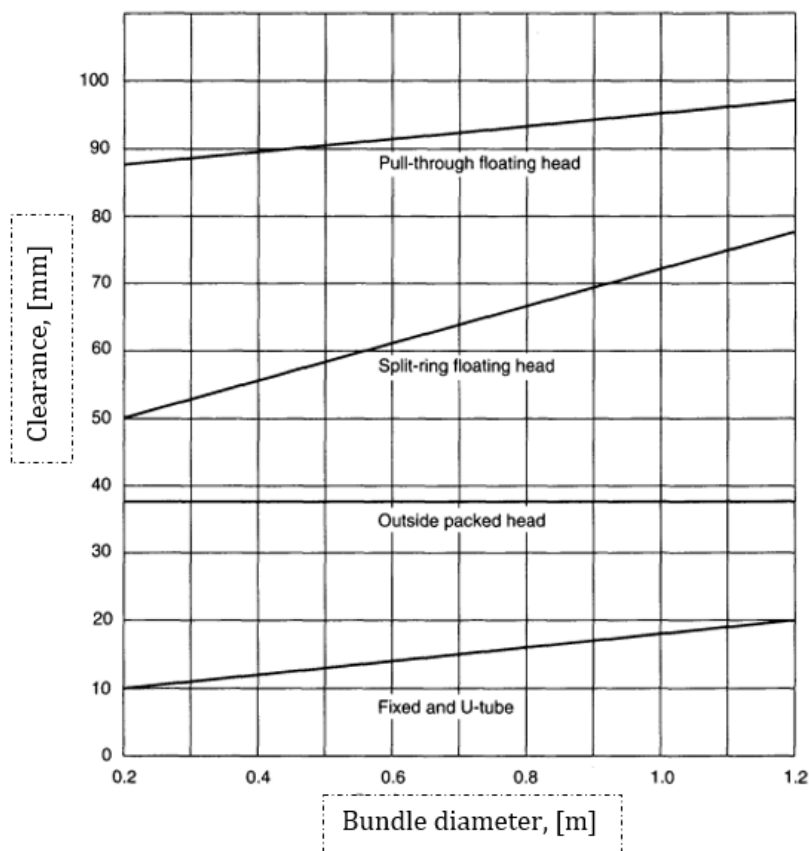


Figura 26. Correlazione grafica tra il diametro del fascio e il gioco tra il mantello e il fascio. Fonte [37], con modifiche.

$$D_s = D + \text{bundle clearance} \quad (60)$$

▪ **Step 8: coefficiente di trasporto di calore lato tubi**

Per calcolare il coefficiente di trasporto lato tubi è necessario innanzitutto stabilire il valore di j_h , cioè un fattore di scambio termico che permette di rappresentare su uno stesso grafico i dati per flussi turbolenti e laminari.

Pertanto, si calcolano il numero di Reynolds e il rapporto L/ID :

$$Re = \frac{\rho_A v_A ID}{\mu_A} \quad (61)$$

e si stabilisce il valore di L/ID attraverso la **Figura 27**.

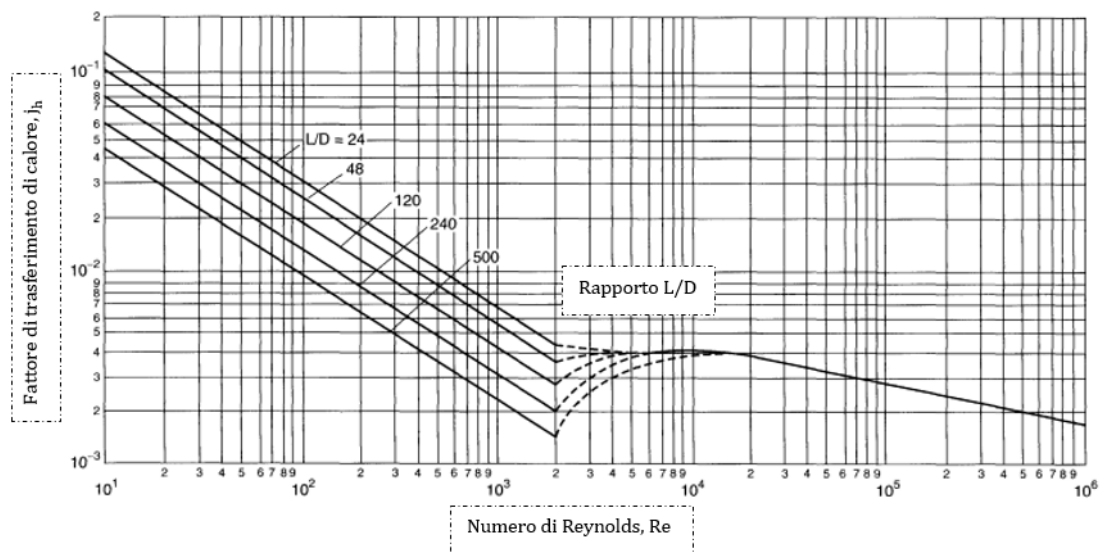


Figura 27. Correlazione grafica per il calcolo del fattore di scambio termico lato tubi. Fonte [37], con modifiche.

Successivamente si calcola il numero di Nusselt attraverso l'equazione [62]:

$$Nu = j_h Re Pr^{0.33} \quad (62)$$

con:

$$Pr = \frac{\mu_A c_{p,A}}{k_A} \quad (63)$$

ed infine il coefficiente di trasferimento lato tubi h_t come:

$$h_t = \frac{Nu k_A}{ID} \quad (64)$$

▪ **Step 9: coefficiente di trasferimento lato mantello**

Il lato mantello dello scambiatore di calore è qui interessato dal fenomeno definito *pool boiling*: esso identifica la situazione in cui il liquido a contatto con i tubi è in una condizione di ebollizione, motivo per cui lo scambio di calore avviene sia per convezione forzata che per ebollizione nucleata.

Per quanto riguarda lo scambio di calore dovuto al *pool boiling* è noto che la previsione del valore dei coefficienti di trasferimento di calore risulta complicata, ma in assenza di dati sperimentali può essere utilizzata l'equazione [65]:

$$h_{pb} = 0.00122 \left[\frac{k_L^{0.79} C_{pL}^{0.45} \rho_L^{0.49}}{\sigma^{0.5} \mu_L^{0.29} \lambda^{0.24} \rho_v^{0.24}} \right] (T_w - T_s)(p_w - p_s)^{0.75} \quad (65)$$

dove:

k_L = conduttività del liquido, pari a 0.2003 W/m°C;

ρ_L = densità, pari a 947.43 kg/m³;

C_{pL} = calore specifico, pari a 2826.29 J/kg°C;

σ = tensione superficiale, pari a 0.045 N/m;

μ_L = viscosità, pari a 0.001 Ns/m²;

λ = calore latente, pari a 1599384.63 J/kg;

ρ_v = densità del vapore, pari a 1.8553 kg/m³;

T_s = temperatura di saturazione del liquido che bolle, pari a 119 °C;

T_w = temperatura della superficie, pari a 110 °C;

p_s = pressione di saturazione alla T_s , pari a 192112.27 Pa

p_w = pressione di saturazione alla T_w , pari a 143079.024 Pa.

Per quanto concerne lo scambio di calore dovuto alla convezione, sarà invece necessario calcolare separatamente il coefficiente di trasferimento riferito alle proprietà del liquido (h_l) e quello riferito alle proprietà del gas (h_g). Il procedimento è analogo per entrambi ed è riportato di seguito.

Per prima cosa è necessario stabilire il valore di j_h , cioè del fattore di scambio termico attraverso la **Figura 28**. Per farlo, si calcola il valore dell'ascissa, ovvero del numero di Reynolds:

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu}$$

e si stabilisce un *baffle cut* pari a 25, che conferirà un coefficiente di scambio plausibile senza innalzare di troppo le perdite di carico.

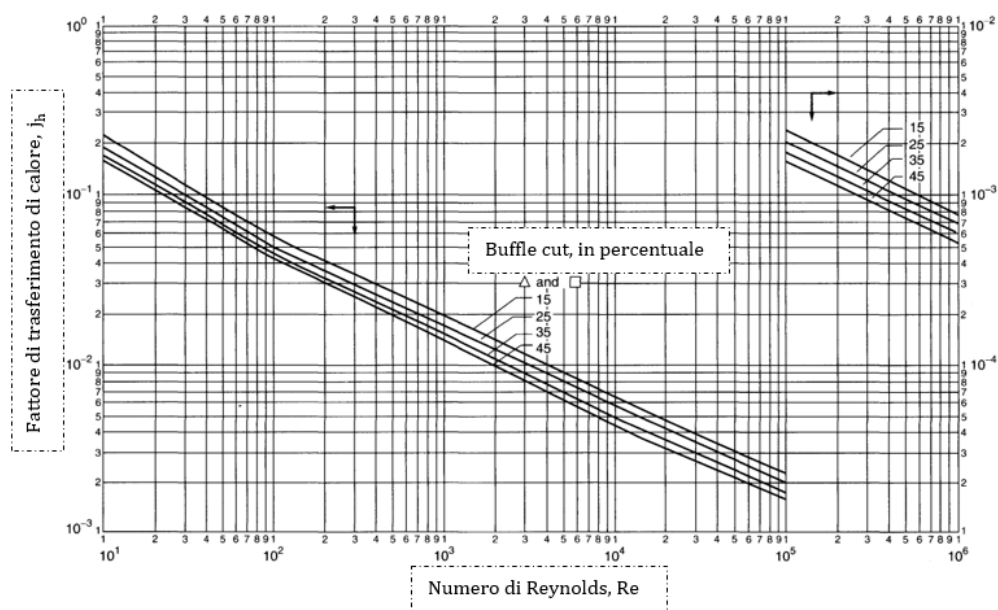


Figura 28. Correlazione grafica per il calcolo del fattore di scambio di calore lato mantello. Fonte [37], con modifiche.

Successivamente si calcola il numero di Prandtl, il numero di Nusselt e il coefficiente di trasferimento, usando rispettivamente le proprietà del liquido e del gas.

▪ **Step 10: coefficiente di scambio globale**

A questo punto è possibile calcolare il valore del coefficiente di scambio globale attraverso l'equazione [66]:

$$\frac{1}{U} = \left(\frac{1}{h_t} + f_{f,t} \right) \frac{OD}{ID} + \frac{(OD \ln \frac{OD}{ID})}{2 k_s} + \left(\frac{1}{h_{bp}} + f_{f,s} \right) + \frac{1}{h_g} + \frac{1}{h_l} \quad (66)$$

e si effettua la verifica assicurandosi che il valore ottenuto non si discosti per più del 30% rispetto al valore ipotizzato all'inizio del processo.

$$\left| \frac{U_{new} - U_{old}}{U_{old}} \right| < 30\%$$

▪ **Step 11: perdite di carico**

L'ultima fase di progettazione consiste infine nel determinare le perdite di carico lato tubi e lato mantello.

Per quanto riguarda il lato tubi si utilizza l'equazione [67]:

$$\Delta P_t = N_p \left[8 j_{f,t} \left(\frac{L}{ID} \right) \left(\frac{\mu_A}{\mu_w} \right)^{-m} + 2.5 \right] \rho_A \frac{v_t^2}{2} \quad (67)$$

dove:

N_p = numero di passaggi lato tubi, pari a 8;

m = coefficiente, pari a 0.14 per flusso turbolento;

v_t = velocità lato tubi, m/s;

$j_{f,t}$ = fattore di attrito adimensionato, calcolato tramite la **Figura 29**;

μ_w = viscosità alla temperatura di parete, approssimata ad 1.

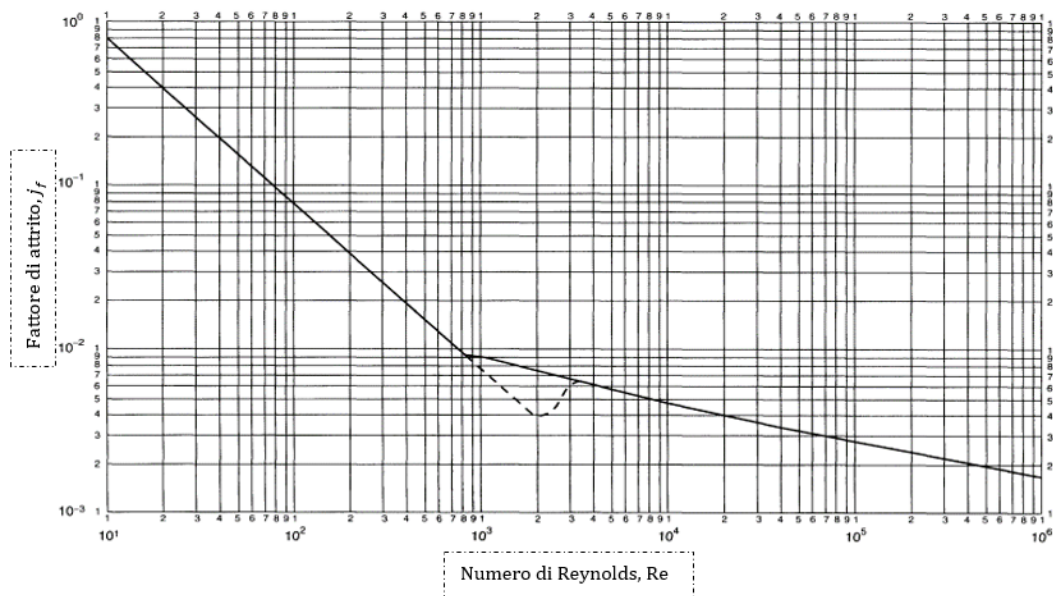


Figura 29. Correlazione grafica per il calcolo del fattore di attrito lato tubi. Fonte [37], con modifiche.

Per il lato mantello si utilizza l'equazione [68]:

$$\Delta P_s = 8 j_{f,s} \left(\frac{D_s}{d_e} \right) \left(\frac{L}{l_B} \right) \frac{\rho_B v_s^2}{2} \left(\frac{\mu_B}{\mu_w} \right)^{-0.14} \quad (68)$$

con l_B che dipende dal numero di baffle che vengono inseriti, in tal caso pari a 3:

$$l_B = \frac{D_s}{3}$$

e con d_e pari a:

$$d_e = \frac{1.1}{OD} (p^2 - 0.917 OD^2)$$

dove p = passo.

Infine, il fattore di attrito lato mantello è calcolato tramite la **Figura 30**.

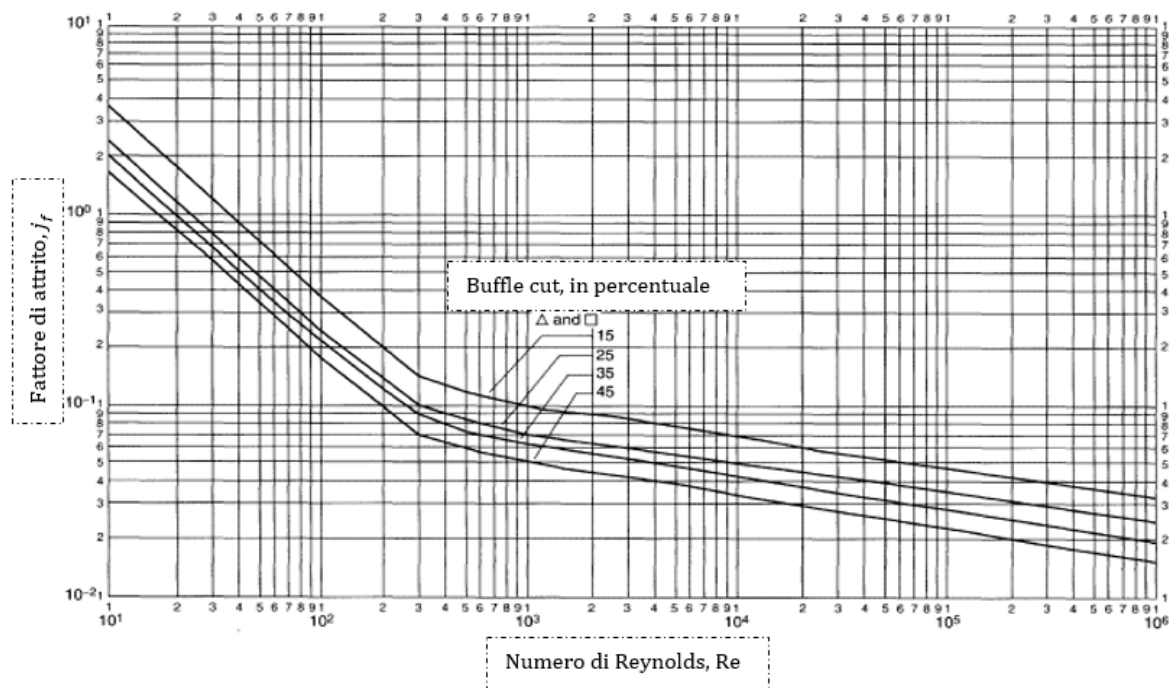


Figura 30. Correlazione grafica per il calcolo del fattore di attrito lato mantello. Fonte [37], con modifiche.

2.12.2 PRO II

La procedura fino ad ora mostrata ha permesso di determinare le caratteristiche principali dello scambiatore di calore mediante un calcolo iterativo basato sul coefficiente di scambio globale. Tali risultati sono stati successivamente utilizzati per effettuare un *rating* su PRO II, attraverso cui è stato possibile verificarli ed ottimizzarli.

Il layout impiegato a tale scopo è il RIGOROUS HX (**Figura 31**), che esegue una valutazione delle prestazioni di uno scambiatore di calore a fascio tubiero una volta assegnate le seguenti specifiche:

- il numero di tubi;
- l'area di scambio di calore;
- il diametro interno del mantello;
- il numero di passaggi lato tubi e lato mantello;
- l'orientazione e la configurazione (equi o contro-corrente);
- la tipologia (AFS);
- le dimensioni dei tubi, cioè lunghezza, OD, ID e passo;
- il *cut* selezionato per i baffles;
- i fattori di sporcamento lato tubi e lato mantello.

Le correnti coinvolte sono le stesse del SIMPEL HX, con la sola differenza che in questo caso sono state referenziate al fine di condurre una simulazione isolata. Al termine del processo è stato quindi possibile verificare il funzionamento dello scambiatore rispetto alle specifiche inserite.

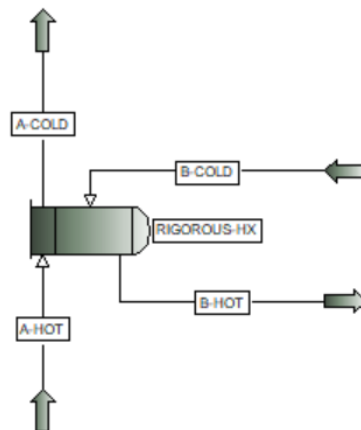


Figura 31. RIGOROUS-HX.

2.13 Flash pre-desorbimento

A seguito del recupero termico avvenuto all'interno dello scambiatore di calore, la corrente da rigenerare viene inviata ad un separatore gas-liquido. Il suo ruolo principale è quello di separare la quota parte liquida della corrente, che verrà inviata in colonna, da quella gassosa, che invece verrà raffreddata e indirizzata all'unità di purificazione.

Oltre a questo, il flash in questione permette di smorzare il regime di flusso definito *slug flow* attraverso l'inserimento di uno *slag-catcher*.

2.13.1 PRO II

La procedura utilizzata da PRO II è analoga a quella mostrata al paragrafo 2.6.1.

2.14 Tubazioni

Le apparecchiature di un impianto vengono collegate tra loro mediante l'uso di tubazioni, le cui dimensioni, lunghezza e numero dipendono da una serie di fattori:

- i valori delle perdite di carico;
- la velocità e il regime di flusso;
- le proprietà fisiche dei fluidi.

In questo caso ci si è focalizzati sul dimensionamento dei tratti più critici, ovvero quelli di interconnessione tra le due colonne. Il motivo di ciò è dovuto al fatto che, a causa della presenza della valvola per la riduzione di pressione, si crea un flusso bifasico con la possibilità di avere *slug flow*.

Tale regime di flusso indica la situazione in cui la fase gassosa occupa quasi tutta la sezione del condotto sottoforma di bolle. Queste ultime risultano poi intervallate da tratti di liquido, il quale può però contenere una dispersione di bollicine di gas di dimensioni più piccole.

Il risultato che ne consegue è una movimentazione intermittente ad alta velocità delle due fasi: il gas, avente una velocità di gran lunga maggiore rispetto a quella del liquido, spinge quest'ultimo aumentandone la velocità di deflusso e creando delle rapide oscillazioni di portata. Oltre a ciò, si creano delle fluttuazioni di pressione con conseguenti vibrazioni, che risultano particolarmente sfavorevoli laddove sono presenti curve, valvole o altri elementi in linea.

Alla luce di quanto mostrato risulta chiaro che il fenomeno appena descritto è da evitare il più possibile, motivo per cui si è cercato di trovare una configurazione che consentisse di mitigare tale problematica.

La soluzione prevederà l'utilizzo di un'unica tubazione per la corrente di coda dell'assorbitore, che successivamente si diramerà in due parti: su ciascuna linea sarà poi presente una valvola per la riduzione della pressione e uno scambiatore di calore **Figura 32**.

Il tratto terminale prevederà infine il loro ricongiungimento all'interno del flash, dove sarà presente uno *slug catcher*. Il suo utilizzo deriva dal fatto che esso è in grado di smorzare regimi di *slug flow*, consentendo così l'impiego di tubazioni più piccole per il tratto precedente.

L'obiettivo di tale paragrafo risulta pertanto quello di dimensionare le tubazioni più critiche, dedicando un'attenzione particolare a quelle in cui potrebbe presentarsi la problematica dello *slug flow*.

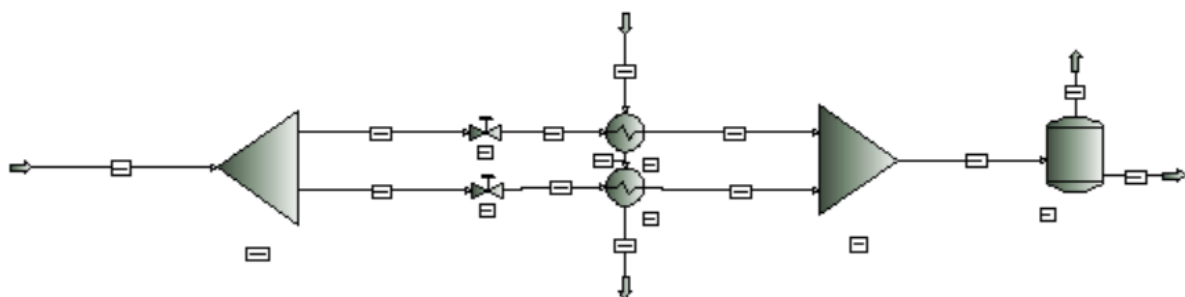


Figura 32. Schema rappresentativo della soluzione impiantistica al problema dello slug-flow.

2.14.1 Tubazioni con flussi monofasici

La procedura mostrata di seguito è stata adottata per tutte le correnti il cui flusso risulta monofasico.

Step 1. Il passo iniziale per eseguire il dimensionamento è stabilire la portata e la densità del fluido (**Tabella 9**):

Tabella 9. Unità di misura per il calcolo della portata.

Densità	$[kg/m^3]$
Portata	$[m^3/s]$

Step 2. Successivamente si ipotizza un valore per il diametro nominale (DN) e, tramite le schedule 40 oppure 80¹⁵, si stabiliscono:

- lo spessore s del tubo;
- il diametro esterno OD;
- il diametro interno ID.

In questo modo è possibile calcolare l'area tramite l'equazione [69]:

$$A = \pi \frac{ID^2}{4} \quad (69)$$

e la velocità:

$$v = \frac{Portata}{Area} \quad (70)$$

Step 3. Una volta nota la velocità si esegue una verifica sulle seguenti quantità:

- ρv^2 , che indica l'entità delle vibrazioni di un tubo, il cui valore limite è stato fissato a $15000 \frac{kg}{m s^2}$;
- ρv^3 , che indica invece l'entità del rumore che si crea, con un valore limite pari a $200000 \frac{kg}{s^2}$.

Step 4. L'ultima fase consiste nella determinazione delle perdite di carico, a seguito di cui sarà possibile stabilire la lunghezza consentita per le tubazioni.

In primo luogo, si calcola il coefficiente di attrito dinamico attraverso l'equazione di Blasius¹⁶:

$$f_D = 0.3164 Re^{-0.25} \quad (71)$$

In secondo luogo, si calcolano le perdite di carico attraverso la formula di Darcy:

$$\Delta P = \frac{\rho f_D L v^2}{2 ID} \quad (72)$$

dove L indica la lunghezza del tubo, che va ipotizzata al fine di stabilire le perdite di carico. Se queste sono troppo alte per la lunghezza scelta è necessario modificare il suo valore al fine di rientrare nelle soglie consentite. In questo caso è stato stabilito un valore limite di ΔP pari a 0.5 bar.

¹⁵ Si tratta di tabelle che consentono di determinare lo spessore di un tubo una volta conosciuto il diametro esterno o quello nominale. La schedule 40 è utilizzata per basse temperature e basse pressioni, mentre la schedule 80 per alte temperature e alte pressioni.

¹⁶ Il calcolo del coefficiente di attrito dinamico può variare in funzione del tipo di flusso.

2.14.2 Tubazioni con flussi bifasici

Per ciò che concerne i flussi bifasici, il dimensionamento dei tubi richiede una procedura più articolata. La possibilità che si verifichi *slug flow* rende infatti necessario l'utilizzo del metodo di Dukler e della mappa di Aziz, attraverso cui è possibile determinare le perdite di carico e la dimensione dei tubi sulla base della valutazione delle velocità del liquido e del gas. Di seguito si mostrano le fasi del calcolo.

Step 1. Il passo iniziale è la determinazione della portata di liquido q_l e di gas q_g , nonché delle loro densità ρ_l e ρ_g . I dati in questione sono stati estrapolati da PRO II.

Step 2. Successivamente si calcola la frazione volumica di liquido:

$$\lambda = \frac{q_l}{q_l + q_g} \quad (73)$$

e il fattore y_f :

$$y_f = -\ln(\lambda) \quad (74)$$

da cui è possibile estrapolare il valore dell'efficienza del fattore di Dukler:

$$f_{tpr} = 1 + \frac{y_f}{1.281 - 0.478 y_f + 0.444 y_f^2 - 0.094 y_f^3 + 0.00843 y_f^4} \quad (75)$$

Step 3. A questo punto si ipotizza un valore di diametro nominale DN e, tramite la schedule 40, si stabiliscono il diametro esterno OD, lo spessore s e il diametro interno ID.

Step 4. Una volta noto il diametro interno, è possibile calcolare i valori delle velocità superficiali del liquido v_{sl} e del gas v_{sg} :

$$v_{sl} = \frac{q_l}{\pi \frac{ID^2}{4}} \quad (76)$$

$$v_{sg} = \frac{q_g}{\pi \frac{ID^2}{4}} \quad (77)$$

e verificare il regime fluidodinamico sulla base delle soglie limite presenti in letteratura. Nel caso in esame tale procedura è stata ripetuta più volte al fine di stabilire il valore di diametro che permettesse di evitare lo *slug flow*.

Step 5. Il passo successivo consiste nella determinazione della frazione volumica di liquido che si accumula nel tubo, cioè H_{ld} . Il suo valore è stato determinato attraverso un grafico noto da letteratura, il quale correla la frazione volumica di liquido (λ) e H_{ld} attraverso il numero di Reynolds per flussi bifasici di Dukler, che va posto pari ad infinito.¹⁷

Step 6. Determinato il valore di H_{ld} è possibile calcolare la densità di Duckler ρ_k :

$$\rho_k = \left[\frac{\rho_l \lambda^2}{H_{ld}} + \frac{\rho_g (1 - \lambda)^2}{(1 - H_{ld})} \right] \quad (78)$$

¹⁷ Tale scelta è giustificata dal fatto che i numeri di Reynold's qui calcolati sono molto grandi.

e, di conseguenza, il valore effettivo di Re_y attraverso l'equazione [79]:

$$Re_y = \frac{124 \left(\frac{\rho_k}{16.018} \right) \left(\frac{v_{sg} + v_{sl}}{0.3048} \right) (ID \cdot 39.37)}{\frac{\mu_n}{0.001}} \quad (79)$$

dove μ_n è la viscosità dinamica della miscela:

$$\mu_n = \mu_l \lambda + \mu_g (1 - \lambda) \quad (80)$$

Step 6. A questo punto si calcola il valore del fattore di attrito di Dukler:

$$f_n = 0.0056 + 0.5 Re_y^{-0.32} \quad (81)$$

si ipotizza un valore di lunghezza L del tubo e si determinano le perdite di carico attraverso l'espressione [82]:

$$\Delta p_f = 6.897 \cdot f_n \cdot f_{tpr} \cdot \frac{\frac{\rho_k}{16.018} \left(\frac{v_{sl} v_{sg}}{0.3048} \right)^2 \left(\frac{L}{1609} \right)}{0.14623 \cdot ID \cdot 39.37} \quad (82)$$

2.15 Dimensionamento delle valvole di interconnessione tra le due colonne

Le valvole sono dispositivi che consentono di controllare il flusso di liquidi o gas all'interno dei tubi al fine di assicurare determinati valori di portata o pressione. Il loro dimensionamento si basa essenzialmente sulla determinazione del coefficiente di flusso C_v , che rappresenta il numero di galloni al minuto di acqua che passano attraverso una data restrizione con una caduta di pressione di 1 psi. Si tratta quindi di un indice di capacità attraverso cui è possibile stimare la dimensione di una data restrizione per qualsiasi tipo di fluido.

Per quanto riguarda l'impianto esaminato in questo progetto di Tesi, risulta necessario l'utilizzo di due valvole per la riduzione della pressione, che vengono posizionate lungo la tubazioni in uscita dalla colonna di assorbimento. Qui il flusso è unicamente liquido, tuttavia è fondamentale tenere conto della possibilità che si verifichi la condizione di *choked flow*, che identifica una situazione di portata limitante.

Infatti, secondo l'equazione di base per il dimensionamento, la portata di liquido attraverso una valvola di controllo è proporzionale alla radice quadrata delle perdite di carico. Tuttavia, si è notato che oltre un certo innalzamento del loro valore dovuto all'abbassamento della pressione a valle, la portata non aumenta più. Quando ciò accade, un aumento delle perdite di carico non genera più un aumento di portata e si definisce la condizione di *choked flow*.

In questa situazione, quando il fluido passa attraverso il punto di vena contracta (dove l'area della sezione trasversale è minima), la velocità raggiunge il massimo mentre la pressione statica tocca il valore minimo. Se quest'ultimo risulta minore della pressione di vapore del liquido, inizia un parziale fenomeno di vaporizzazione.

Alla luce di quanto mostrato, il primo passo per il dimensionamento delle valvole si è identificato con la verifica della condizione di *choked flow*. Esso avviene se:

$$\Delta p \geq F_L^2 (p_1 - F_F p_v) \quad (83)$$

dove:

Δp = perdite di carico lungo la linea;

F_L = fattore di recupero della pressione del liquido;

p_1 = pressione a monte della valvola;

F_F = fattore di pressione critica del liquido;

p_v = pressione di vapore del liquido;

▪ **Calcolo del ΔP**

Per quanto riguarda il calcolo delle perdite di carico, bisogna tenere in considerazione la pressione a monte (p_1) e a valle della valvola (p_2):

$$\Delta p = p_1 - p_2 \quad (84)$$

In questo caso p_1 è data da:

$$p_1 = p_A - p_{RS,a} - p_{RS,b} \quad (85)$$

con:

p_A = pressione al punto fisso a monte della valvola, pari a 20.4 kg/cm²;

$p_{RS,a}$ = pressione del tratto di tubo singolo in uscita dal fondo della colonna di assorbimento;

$p_{RS,b}$ = pressione del tratto di tubo di diramazione.

Per quanto concerne p_2 , essa è invece calcolata come:

$$p_2 = p_B + p_{pv} + p_{ps} + p_{scamb} + p_{flash} + p_{pf} \quad (86)$$

con:

p_B = pressione di punto fisso a valle della valvola, pari a 1.5 kg/cm²;

p_{pv} = pressione del tratto di tubo post – valvola;

p_{ps} = pressione del tratto di tubo post – scambiatore;

p_{scamb} = perdita di carico legata alla presenza dello scambiatore;

p_{flash} = perdita di carico legata alla presenza del *flash* adiabatico;

p_{pf} = pressione del tratto di tubo post – *flash*.

▪ **Calcolo di $F_L^2 (p_1 - F_F p_v)$**

Il secondo termine dell'equazione [87] è invece calcolato sapendo che:

$$F_L = \sqrt{\frac{p_1 - p_2}{p_1 - p_{vc}}} \quad (87)$$

dove p_{vc} è la pressione alla vena – contracta, calcolata come:

$$p_{vc} = p_1 \left[\frac{2}{\gamma + 1} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (88)$$

con γ , coefficiente di dilatazione adiabatica, pari a 1.3 per gas poliatomici.

Il fattore F_F è invece calcolato attraverso il grafico mostrato in **Figura 33**.

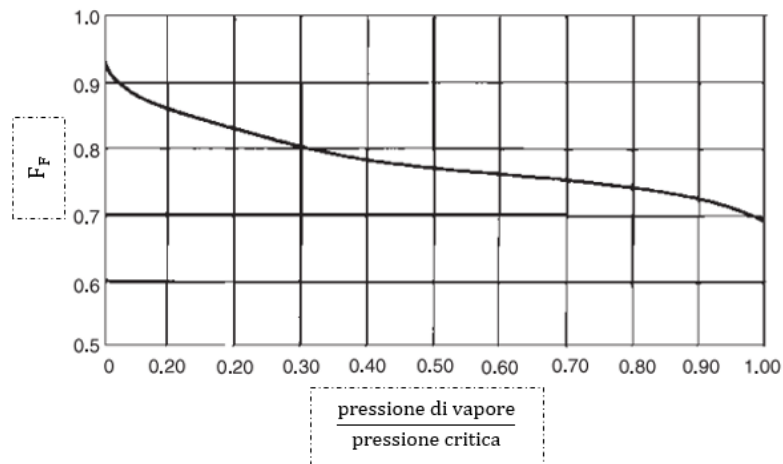


Figura 33. Correlazione grafica per il calcolo di F_F . Fonte: AVEVA PRO II, con modifiche.

- **Verifica di choked-flow**

A questo punto è stata verificata la relazione [83], da cui è emerso che con le condizioni attuali si verifica il fenomeno di *choked flow*.

- **Calcolo del coefficiente di flusso**

Infine, una volta verificata la condizione di flusso, è stato possibile individuare la relazione per il calcolo del C_v :

$$C_v = \frac{w}{N_6 F_L \sqrt{(p_1 - F_F p_v) \gamma_1}} \quad (89)$$

dove:

w = portata in kg/h;

N_6 = costante, pari a 2.73;

γ_1 = densità del fluido, kg/m³.

2.15.1 PRO II

Le valvole operano su PRO II in modo simile ad un *flash* adiabatico: si specifica la pressione in uscita o le perdite di carico e il software restituisce in output la temperatura a fronte di un *duty* pari a zero. L'utente ha poi la possibilità di selezionare uno tra i seguenti modelli di calcolo:

- **Sonic flow;**

$$W = C_1 \sqrt{P_1 \rho} \quad (90)$$

con:

$$C_1 = 2.8 C_v C_f \sqrt{\frac{520 z R}{MW_{air}}}$$

dove:

W = portata, lb/hr;

P_1 = pressione in aspirazione, psia;

ρ = densità, kg/m³;

C_v = coefficiente di flusso della valvola;

C_f = fattore critico di portata;

z = fattore di comprimibilità;

R = costante dei gas;

MW = peso molecolare dell'aria.

▪ **Subsonic flow**

$$W = C_1 \sqrt{\Delta P \rho_v} \quad (91)$$

$$C_1 = 3.22 C_v \sqrt{\frac{520 z R}{MW_{air}}}$$

▪ **Constant flow**

$$W = \text{costante} \quad (92)$$

▪ **Masolenian model**

$$W = A C_f C_v Y_f \sqrt{P_1 \rho_v} \quad (93)$$

dove:

A = costante con le unità di $\left[\frac{\text{peso} \cdot \text{volume}}{\text{pressione} \cdot \text{tempo}^2} \right]^{1/2}$;

$$Y_f = Y - 0.148 Y^3, \text{ con } Y = \frac{1.63 \left(\frac{\Delta P}{P_1} \right)^{0.5}}{C_f}$$

Per la simulazione in questione si è utilizzato il modello di default, cioè quello basato sul *sonic flow*.

2.16 Dimensionamento della pompa a valle dello *stripper*

Le pompe sono dispositivi che consentono il trasferimento di correnti liquide tra le apparecchiature mediante tubazioni che le collegano: tale funzione è realizzata trasmettendo al fluido energia sotto forma di pressione.

Da un'attenta analisi del progetto in esame risulta chiara la necessità di inserire una pompa nella corrente di *lean ammine* a valle dello *stripper*. Il suo ruolo sarà quello di trasferire il circolante alla colonna di assorbimento, così da poter avviare il nuovo ciclo di cattura e rigenerazione.

Per quanto riguarda il dimensionamento, lo scopo sarà quello di calcolare il valore di tre grandezze principali, cioè:

- l'NPSH disponibile (*Net Positive Suction Head*), che rappresenta la prevalenza netta di aspirazione;
- le perdite di carico;
- la potenza.

Linea di aspirazione

Step 1. Proprietà della corrente

In primo luogo, vengono definite le condizioni della corrente in ingresso alla pompa, cioè:

- temperatura e pressione di aspirazione, pari rispettivamente a 129.87°C e 1.5 bar;
- viscosità, pari a 1.32 cP;
- gravità specifica, pari a 0.977;
- densità, pari a 976.5 kg/m³;
- pressione di vapore del liquido, pari a 1.56 bar.

In secondo luogo, vengono poi stabilite:

- la prevalenza totale al livello minimo della colonna, pari a 5.25 m secondo un dato fornito dall'azienda;
- la prevalenza totale al livello massimo della colonna, pari a 9.75 secondo un dato fornito dall'azienda;

i cui valori verranno utilizzati per il calcolo dell'NPSH.

Step 2. Specifiche del tubo

A questo punto vengono fissate le specifiche per la tubazione, ovvero:

- il diametro nominale DN e quello interno ID, pari a 22 in e 21.33 in;
- la portata, pari a 1315974 kg/h;
- la capacità, data dal rapporto tra la portata e la densità;
- la lunghezza L, pari a 20m, e la sezione del tubo;
- la portata specifica, data dal rapporto tra la portata e la sezione del tubo;
- il numero Reynolds

$$Re = portata\ specifica \cdot \frac{ID}{\mu} \cdot \frac{25.4}{1000} \cdot \frac{1}{3.6} \quad (94)$$

dove la portata specifica è misurata in kg/h/m², il diametro interno in pollici, mentre la viscosità in cP.

Step 3. Perdite di carico specifiche

A seguito della determinazione del numero di Reynolds risulta possibile calcolare il *friction factor*:

$$f_f = Friction\ factor = \left[\frac{1}{-2 \log \left[\frac{0.0018}{3.7} \frac{1}{ID} + \frac{1.66 \ln Re - 1.07}{Re} \right]} \right]^2 \quad (95)$$

e le perdite di carico:

$$\Delta P = Pressure\ drop = 0.00036 \cdot f_f \cdot \frac{portata}{ID^5 \rho} \quad (96)$$

dove la portata è in lb/h.

Step 4. Fitting e perdite di carico totali

A questo punto non resta che definire quali elementi siano presenti nella linea (1 gate valve) e calcolare la lunghezza equivalente L_{eq} (pari a 23.83m). Da questo sarà poi possibile determinare:

$$Tot. \text{ fitting pressure drop} = \frac{L_{eq} \cdot \Delta P}{100} \quad (97)$$

$$Tot. \text{ line pressure drop} = \frac{\Delta P \cdot \frac{L}{0.3048}}{100} \quad (98)$$

e le perdite di carico dovute alla presenza di eventuali filtri lungo la linea:

$$Strainer \text{ pressure drop} = 250 \cdot n^{\circ}_{filtri} \cdot DN \cdot \frac{25.4}{1000} \cdot \frac{0.223 \cdot \Delta P}{100} \cdot 14.5 \quad (99)$$

Infine, è stato effettuato il calcolo delle perdite di carico totali:

$$Total \text{ pressure drop} = \frac{Tot. \text{ Fitting}}{\text{pressure drop}} + \frac{Tot. \text{ line}}{\text{pressure drop}} + \frac{Strainer}{\text{pressure drop}} \quad (100)$$

che in termini di lunghezza si traducono in:

$$Total \text{ suction pressure drop} = \frac{Total \text{ pressure drop}}{0.980} \cdot \frac{10000}{\rho} \quad (101)$$

Step 5. Calcolo dell'NPSH

La prevalenza totale minima di aspirazione è quindi calcolabile come:

$$Tot. \text{ min. suction head} = \frac{suct.}{\text{pressure}} - \frac{Total \text{ suct.}}{\text{pressure drop}} + \frac{Tot. \text{ suct. head at}}{\text{minimum column level}} \quad (102)$$

dove i tre termini a secondo membro sono scritti in termini di lunghezze secondo l'usuale relazione $p = \rho gh$.

Infine, l'NPSH disponibile è dato da:

$$NPSH = \frac{suction}{\text{pressure}} - \frac{liq - vap}{\text{pressure}} - \frac{Total}{\text{pressure drop}} + \frac{Tot. \text{ suction head}}{\text{at minimum column level}} \quad (103)$$

Linea di mandata

Per quanto riguarda la linea di mandata, non verificandosi trasformazioni termodinamiche tra l'ingresso e l'uscita della pompa, le proprietà di interesse della corrente rimangono le stesse dell'aspirazione. Analoghe rimangono anche le procedure per gli Step 2-3, dove gli unici valori differenti sono $DN = 18$ in ed $L = 200$ m, motivo per cui si può passare direttamente alla fase successiva di *fitting*.

Come fatto in precedenza, prima di determinare le perdite di carico totali, si definiscono gli elementi presenti in linea (in tal caso una globe-valve, una check-valve e una gate-valve) e si calcola la lunghezza equivalente L_{eq} (pari a 191.1 m). Successivamente sarà possibile determinare:

$$Tot. \text{ fitting pressure drop} = \frac{L_{eq} \cdot \Delta P}{100} \quad (104)$$

nonché le perdite di carico dovute al flusso attraverso l'orifizio della pompa e quelle dovute alla presenza di eventuali valvole di controllo. È da notare che in questo caso non è necessario calcolare le ΔP lungo la linea, in quanto si sta considerando il punto fisso a valle della pompa.

A questo punto risulta possibile stabilire:

$$Total\ pressure\ drop = \frac{Tot.\ Fitting}{pressure\ drop} + \frac{Control\ valve}{pressure\ drop} + \frac{Flow\ orifice}{pressure\ drop} \quad (105)$$

che in termini di lunghezza si traducono in:

$$Total\ discharge\ pressure\ drop = \frac{Total\ pressure\ drop}{0.980} \cdot \frac{10000}{\rho} \quad (106)$$

Infine, si calcola la prevalenza totale massima di mandata attraverso la seguente relazione:

$$Tot.\ max.\ discharge\ head = \frac{Discharge\ fixed}{pressure} + \frac{Total\ discharge}{pressure\ drop} + \frac{Discharge}{static\ head} \quad (107)$$

Conclusioni: calcolo della prevalenza complessiva e della potenza della pompa

A questo punto risulta possibile calcolare la prevalenza totale, rappresentata dalla differenza tra quella massima di mandata e quella minima di aspirazione:

$$Total\ differential\ head = \frac{Tot.\ maximum}{suction\ head} - \frac{Tot.\ minimum}{suction\ head} \quad (108)$$

Conseguentemente, si determina la potenza della pompa mediante l'equazione [106]:

$$Power = \frac{Tot.\ differential}{head} \cdot \frac{flowrate}{3600} \cdot \frac{9.8}{1000} \cdot \frac{1}{\eta} \quad (109)$$

dove la *total differential head* è calcolata in metri, la portata in kg/h e l'efficienza risulta pari a 0.6.

2.16.1 PRO II

Per quanto riguarda l'inserimento della pompa sul software di simulazione, la *main window* richiede come specifica di *input* una tra le seguenti alternative:

- *outlet pressure*;
- *pressure rise*;
- *pressure ratio*, pari al rapporto tra la pressione in uscita e quella in entrata.

Un ulteriore dato che è poi possibile fornire è quello riguardante l'efficienza, in genere compresa tra il 60 e l'80%: se questa non viene specificata, il programma considera il valore di default pari al 100%.

Una volta introdotte le precedenti specifiche, PRO II calcolerà la temperatura risultante e la potenza necessaria per aumentare la pressione del fluido. L'equazione utilizzata per relazionare la potenza richiesta dalla pompa e l'incremento di pressione è la seguente:

$$HP = \frac{q\Delta P}{1714.3 e} \quad (110)$$

dove:

HP = potenza richiesta, in cavalli;

ΔP = incremento di pressione, psi;

q = portata volumetrica, $\frac{gal}{min}$;

e = efficienza.

Il fattore 1714.3 permette di convertire il lavoro della pompa nell'unità di misura della potenza.

2.17 Purificazione e compressione della CO_2

Nel paragrafo precedente è stato analizzato ciò che accade alla corrente di coda in uscita dallo *stripper*. L'obiettivo della presente sezione sarà invece quello di illustrare il processo cui sarà sottoposta la corrente gassosa di testa.

In primo luogo, essa viene raffreddata mediante un *air-cooler* fino alla temperatura di circa 25°C, per poi essere sottoposta ad uno stadio di purificazione. Esso ha lo scopo di eliminare le tracce di azoto, ossigeno e DEA, nonché la quota parte di acqua eventualmente presente. La rimozione dell'umidità residua è infatti di fondamentale importanza, in quanto la sua presenza potrebbe causare la corrosione delle apparecchiature utilizzate e la formazione di idrati che occluderebbero le tubazioni.

Alla luce di quanto detto, le specifiche inserite per la simulazione su PRO II dell'unità di purificazione sono state pertanto le seguenti:

$$Recovery = 0.95$$

$$Portata\ degli\ altri\ componenti\ nella\ corrente\ di\ testa = 0$$

A questo punto si otterranno quindi due correnti:

- quella di coda, contenente azoto, ossigeno, acqua, DEA e il 5% dell'anidride carbonica inizialmente presente nella corrente in ingresso all'unità;
- quella di testa, contenente esclusivamente CO_2 .

Successivamente, la corrente pura di anidride carbonica viene sottoposta ad uno stadio di compressione e raffreddamento: queste consentono la transizione del biossido di carbonio dallo stato gassoso a quello di fluido supercritico, con il vantaggio di ridurre notevolmente i volumi coinvolti. In questo modo viene favorita la successiva fase di trasporto, che avverrà tramite tubi e navi.

Per operare il processo descritto è stato utilizzato un ciclo frigorifero ad uso di ammoniaca come refrigerante (**Figura 34**). Si parte pertanto da una corrente in fase vapore di NH_3 alla pressione di $1\ kg/cm^2$, che verrà sottoposta ad una fase di compressione: questa verrà effettuata in più stadi alternati da raffreddamenti tramite *air cooler*, così da poter tenere sotto controllo il parallelo aumento di temperatura.

Attraverso il primo compressore ed il primo *air cooler* si raggiungono le specifiche imposte su PRO II, ovvero la pressione di $4\ kg/cm^2$ e la temperatura di 48°C. In seguito, la corrente viene

sottoposta ad un secondo stadio di compressione e raffreddamento al termine di cui si raggiunge la pressione di 9 kg/cm^2 ed una temperatura pari alla precedente. Infine, si effettua un'ulteriore compressione mediante cui si ottiene la pressione desiderata di circa 22 kg/cm^2 .

A questo punto l'ammoniaca passa attraverso un condensatore, all'interno di cui si raffredda fino alla temperatura di 48°C cedendo calore e mantenendo la pressione costante. In questa fase si ha pertanto il passaggio di stato da vapore a liquido.

Lo stadio successivo è il passaggio della corrente liquida in una valvola di laminazione, all'interno di cui avviene una trasformazione isoentalpica: qui la temperatura e la pressione si abbassano notevolmente, mentre il volume aumenta.

Infine, si hanno tre scambiatori in serie che fungono da evaporatori (per il lato ammoniaca). Qui si esplica la vera e propria azione refrigerante: l' NH_3 sottrae calore alla CO_2 , a seguito di cui si riscalda passando dallo stato liquido a quello gassoso.

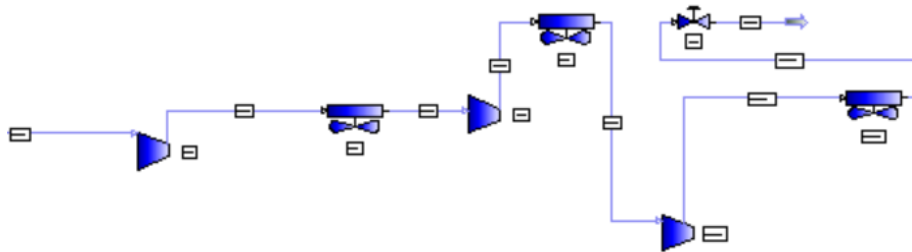


Figura 34. Schema di impianto per la liquefazione dell'ammoniaca.

Per quanto riguarda l'anidride carbonica (**Figura 35**), si parte da una corrente in fase vapore, alla temperatura di 45°C e ad una pressione di 1.5 kg/cm^2 . Questa viene sottoposta ad una serie di stadi di compressione intervallati a raffreddamenti tramite air coolers, al termine di cui si raggiungono le specifiche imposte su PRO II ($T = 48^\circ\text{C}$; $P = 26.5 \text{ kg/cm}^2$).

A questo punto la corrente in fase vapore e alle condizioni appena descritte viene inviata a tre scambiatori in serie che fungono da condensatori (lato anidride carbonica). Qui avviene il raffreddamento della CO_2 , che passa dallo stato gassoso a liquido. In questo modo è stato possibile ottenere una corrente di anidride carbonica pura alle condizioni favorevoli per il suo trasporto.

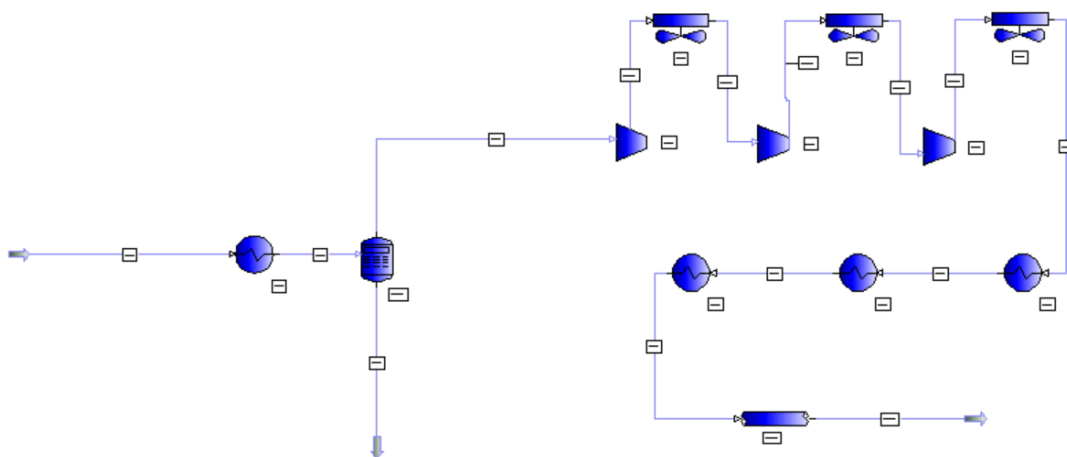


Figura 35. Schema di impianto per la compressione e la liquefazione della CO_2 .

2.18 Stima di Capex, Opex e IRR

Sebbene al termine della fase finale di una progettazione siano in genere disponibili specifiche ed informazioni più dettagliate per effettuare una stima dei costi, nessun progetto di *design* viene portato avanti senza che prima vengano fatte delle valutazioni economiche orientative.

Per questo motivo, la parte finale di questo progetto di Tesi si è identificata nella sua valutazione economica, effettuata basandosi sul calcolo del Capex (*Capital Expenditure*), dell'Opex (*Operating Expense*) e dell'IRR (*Internal Rate of Return*).

In prima analisi risulta pertanto necessario fare una stima dei costi associati alle principali apparecchiature presenti nell'impianto.

▪ **Colonna di assorbimento e stripping**

Per quanto riguarda la colonna di assorbimento e *stripping*, viene innanzitutto effettuata la stima dei costi associati al materiale di costruzione. La procedura di calcolo è la seguente:

1. Noto il valore del diametro interno, si ipotizza un valore per lo spessore della colonna (in questo caso fissato ad 1 cm) e si calcola il valore del diametro esterno.
2. Nota l'altezza di riempimento, si stima il volume interno ed esterno, nonché la loro differenza ΔV .
3. Si calcola a questo la massa dell'apparecchiatura:

$$W_v = \Delta V \cdot \rho \quad (111)$$

dove ρ rappresenta la densità del materiale, in questo caso pari a quella del *carbon steel* (8000 kg/m^3), mentre W_v è la massa del materiale calcolata in lb. Il risultato ottenuto di W_v va poi aumentato del 20%, così da tenere conto degli eventuali altri accessori delle colonne e del fatto che esse siano montate verticalmente.

4. A questo punto è possibile calcolare il prezzo del materiale:

$$\text{Prezzo } [\$/\text{lb}] = 80 W_v^{-0.34} \cdot f_p \quad (112)$$

dove f_p è un fattore che tiene conto della pressione di esercizio.

5. Il costo vero e proprio viene infine calcolato attraverso l'equazione [106]:

$$\text{Costo } [\$] = \text{Prezzo} \cdot W_v \quad (113)$$

che è stato poi attualizzato attraverso la seguente espressione:

$$\text{Costo}_{eff} [\$] = \text{Costo} (1 + i)^{2025-1990} \quad (114)$$

dove $i=0.25$.

Per quanto concerne invece i costi legati al riempimento, la procedura è stata la seguente:

1. Stima del prezzo dei *pall rings* in metallo (€/kg);
2. Stima della densità del materiale, il cui valore è stato ricavato da letteratura [37];
3. Calcolo del volume di riempimento, nota l'altezza di un unità di trasferimento;
4. Calcolo della massa (in kg) del materiale di riempimento necessario;
5. Stima del costo per il riempimento:

$$\text{Costo}_{eff} [\text{\$}] = (\text{prezzo pall rings in metallo}) \cdot (\text{massa di riemp.}) \quad (115)$$

▪ **Pompa**

Il costo relativo alla pompa è stato calcolato attraverso un grafico noto da letteratura [39], dove sulle ascisse si trova il fattore di capacità, calcolato come prodotto della portata [gpm] e della pressione [lb/in]. Dalle ordinate è invece possibile estrapolare il costo in dollari, che è stato poi attualizzato attraverso l'espressione [114].

▪ **Compressori**

Per i compressori è stato utilizzato un procedimento analogo al precedente, facendo però riferimento ad un altro grafico da letteratura [39]. Qui sulle ascisse si trova la potenza misurata in cavalli (hp), mentre sulle ordinate è rappresentato il costo in dollari. Una volta stimati da PRO II i consumi dei compressori, è stato pertanto possibile calcolare i costi annessi ed attualizzarli attraverso l'espressione [114]. È necessario notare che sono stati qui considerati i compressori per la liquefazione dell'ammoniaca e quelli per la compressione dell'anidride carbonica.

▪ **Tubi**

Per quanto riguarda le tubazioni, la stima delle spese economiche annesse dipende dalla loro lunghezza e dal loro diametro. Pertanto, per ognuno di essi è stata effettuata una stima del prezzo del materiale, del montaggio e della coibentazione, che sono stati poi sommati tra loro al fine di ottenere il costo complessivo per ogni singolo tubo.

2.18.1 Stima del Capex

Il Capex relativo all'impianto descritto in questa Tesi è stato calcolato tenendo conto dei seguenti contributi:

- *sezione di Acid Gas Removing*, di cui fanno parte le spese per le due colonne, per la quantità di DEA necessaria, per la pompa e per i tubi;
- *sezione di compressione dell'anidride carbonica*, cioè dei tre compressori utilizzati a tale scopo;
- *sezione di liquefazione dell'ammoniaca*, cioè dei tre compressori utilizzati per il refrigerante;
- *sezione di purificazione*;
- *sezione di shipping*, che include ad esempio i costi di trasferimento tramite tubi dalla stazione di produzione a quella di carico, i costi di scavo, le pompe necessarie al trasporto e i sistemi DCS/ESD.

2.18.2 Stima dell'Opex

Per quanto riguarda l'Opex sono invece stati considerati i seguenti contributi:

- consumi elettrici delle pompe, per le quali è stato assunto un costo dell'energia elettrica pari a 55 €/MW e un'operatività annua di 8500 ore;
- consumi al ribollitore dello *stripper*,
- consumi elettrici dei compressori per la liquefazione dell'ammoniaca e la compressione dell'anidride carbonica, per i quali sono state fatte le stesse assunzioni delle pompe;
- i consumi dovuti allo *shipping*;
- i consumi relativi al trasferimento via nave e all'immissione dell'anidride carbonica nei pozzi, che dipende dalla quantità di anidride carbonica che si riesce ad ottenere al termine della sezione di *Acid Gas Removing*.

2.18.3 Internal rate of return (IRR)

Il calcolo dell'*internal rate of return* è stato invece effettuato sulla base di un piano economico distribuito su dieci anni. I primi tre sono stati considerati necessari per le operazioni EPC, cioè di *Engeneering, Procurement and Construction*, alle quali sono attribuiti rispettivamente il 10%, il 30% ed il 60% del *Capex*. A partire dal quarto anno in poi sono state invece considerate le seguenti voci:

- le spese dovute alla manutenzione;
- l'Opex;
- i ricavi, calcolati sulla base della quantità di anidride carbonica ottenuta, del suo prezzo per tonnellata e dell'operatività annuale dell'impianto.

3 Risultati e discussione

Il progetto descritto in questa Tesi ha avuto come *focus* la simulazione di un processo *CCS*, con lo scopo di investigare una soluzione impiantistica per la cattura e la liquefazione dell'anidride carbonica contenuta in una corrente di *flue gas*.

La prima parte di questo capitolo sarà dunque incentrata sull'esposizione dei risultati ottenuti dagli studi condotti mediante l'ausilio del simulatore di processo *AVEVA PRO II*. In particolare, l'analisi verrà eseguita per tutte e tre le fasi del sistema *Carbon Capture and Storage*, ovvero:

- la sezione di *Acid Gas Removing (AGR)*, che comprende l'assorbimento della CO_2 e la rigenerazione della soluzione di circolante;
- la sezione di purificazione, dove vengono rimossi i residui di altre impurezze;
- la sezione di liquefazione della CO_2 , dove si riducono i volumi coinvolti per favorire la successiva fase di trasporto e stoccaggio.

A valle della determinazione dello schema di processo e della verifica del suo corretto funzionamento, è stato poi possibile proseguire con un'analisi di natura economica. In primo luogo, si mostreranno i risultati dei dimensionamenti descritti nel secondo capitolo e, in relazione ad essi verranno poi effettuate delle stime circa i costi coinvolti. In secondo luogo, sarà possibile determinare il *Capex*, l'*Opex* e le *Revenue*, che costituiranno la base fondamentale per il calcolo dell'*IRR*, in virtù del quale si stabilirà la fattibilità o meno del processo¹⁸.

3.1 Sezione di *Acid Gas Removing (AGR)*

La sezione di *Acid Gas Removing* identifica quella parte di impianto destinata alla cattura della CO_2 e alla rigenerazione del circolante. Questo paragrafo avrà pertanto l'obiettivo di riportare i risultati ottenuti dalle simulazioni effettuate con *PRO II*, che sono state necessarie per stabilire il tipo di apparecchiature e di condizioni operative adatte alla corretta realizzazione del processo di assorbimento e di *stripping*.

In particolare, la procedura ha previsto l'analisi preliminare del *Process Flow Diagram (PFD)* di un processo già investigato dall'azienda, il quale comprendeva un assorbitore e uno stripper. In fase di progetto di Tesi esso è stato implementato su *PRO II*, a seguito di cui è stato possibile determinare un primo prototipo di simulazione stabile utile per gli studi successivi (**Figura 36**).

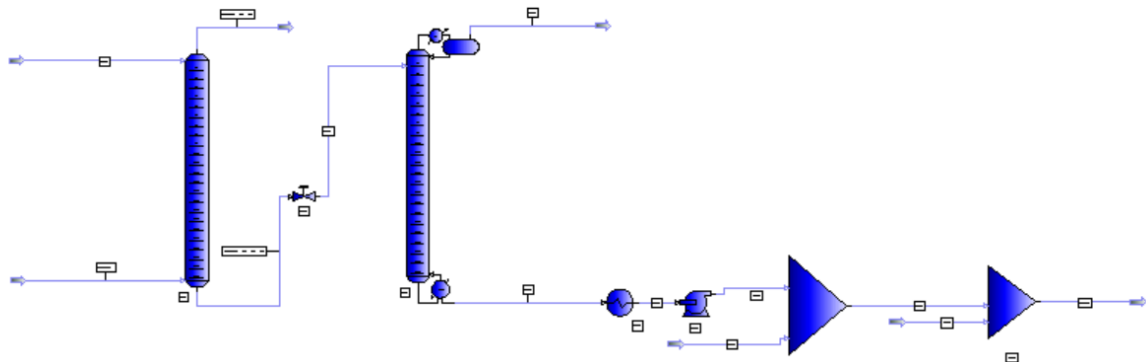


Figura 36. Schema di impianto di base inserito su *PRO II*, le cui specifiche sono state dettate dal *PFD* fornito dall'azienda.

¹⁸ La feasibility analysis effettuata non tiene conto della CO_2 indiretta, ma solo di quella catturata a partire dal *flue gas*.

I risultati ottenuti hanno infatti costituito una buona base per l'impianto mostrato in **Figura 11**: alcune condizioni operative sono state assunte pari alle precedenti, mentre altre sono state variate per far fronte alle nuove esigenze. Nello specifico, parte di queste ultime sono state stabilite da letteratura o a valle di calcoli analitici mostrati nel precedente capitolo.

L'ultimo *step* si è infine identificato in una serie di ottimizzazioni, sia di tipo tecnico che di tipo economico. Di seguito verranno analizzati gli esiti delle singole apparecchiature del processo.

3.1.1 Air-cooler AC-1

Come già menzionato nel precedente capitolo, il primo trattamento cui viene sottoposta la corrente di *flue gas* è un raffreddamento tramite *air-cooler (AC-1)*. La portata ad esso alimentata e la sua composizione sono visibili in **Tabella 10**, che rappresenta il *report* generato dal simulatore di processo sulla base delle specifiche inserite.

Tabella 10. Dati relativi alla corrente di alimentazione in ingresso al processo.

Stream (Summary)	UOM	RICH-GAS
Name		RICH-GAS
Phase		Vapor
Thermodynamic System		AMIN01
Total Molar Rate	kg-mol / h	20868
Total Mass Rate	kg / h	600000
Temperature	C	150
Pressure	kg/cm ²	30
Total Molecular Weight		28.752
Total Specific Enthalpy	kcal / kg	101.69
Total Cp	kcal / kg C	0.277
Total Molar Component Rates	kg-mol / h	
N2		13564.2
CO2		2504.16
H2O		3130.20
DEA		0
O2		1669.44
Total Molar Component Fractions	fraction	
N2		0.65
CO2		0.12
H2O		0.15
DEA		0
O2		0.08
Liquid Mole Fraction	fraction	0
Vapor Mole Fraction	fraction	1

Il valore della portata di alimentazione è stato specificato dall'azienda, così come la pressione e la temperatura. Per quanto riguarda invece la composizione, essa è stata stabilita da letteratura e rispetta le caratteristiche della corrente nell'impianto reale. Chiaramente, come è possibile desumere dal *report*, la quantità di frazione liquida risulta nulla, in quanto si tratta di fumi derivanti da processi di combustione.

Al termine del raffreddamento all'interno dell'AC-1, la corrente ha raggiunto la temperatura di 50°C, ovvero la specifica inserita nel *set-up* dell'apparecchiatura: tale valore consentirà di favorire il successivo processo di assorbimento.

3.1.2 Separatore adiabatico F-1

A seguito del raffreddamento avvenuto nell'*air cooler*, la corrente di *flue gas* può essere sottoposta all'azione di un separatore adiabatico. Al suo interno avviene la separazione dell'acqua inizialmente presente in fase vapore, che viene poi rilasciata sotto forma di liquido. Parallelamente si otterrà anche una corrente di natura gassosa contenente per lo più azoto, anidride carbonica e ossigeno. I risultati sono mostrati nella **Tabella 11** e nella **Tabella 12**.

Tabella 11. Caratteristiche della corrente gassosa uscente dal separatore adiabatico.

Stream (Summary)	UOM	RICH-GAS_2
Name		RICH-GAS_2
Phase		Vapor
Thermodynamic System		AMIN01
Total Molar Rate	kg-mol / h	17806.92
Total Mass Rate	kg / h	544722.24
Temperature	C	50
Pressure	kg/cm ²	30
Total Molecular Weight		30.59
Total Specific Enthalpy	kcal / kg	20.34
Total Cp	kcal / kg C	0.25
<hr/>		
Total Molar Component Rates	kg-mol / h	
N2		13563.58
CO2		2499.42
H2O		74.63
DEA		0
O2		1669.29
<hr/>		
Total Molar Component Fractions	fraction	
N2		0.76
CO2		0.14
H2O		0.004
DEA		0
O2		0.093
<hr/>		
Liquid Mole Fraction	fraction	0
Vapor Mole Fraction	fraction	1

Come ci si aspetta, la quantità di acqua presente all'interno della corrente RICH-GAS_2 è di gran lunga minore rispetto a quella di alimentazione, segno del fatto che la separazione è avvenuta correttamente. Di conseguenza, la frazione molare di CO₂ passa dal 12% al 14%.

Tabella 12. Caratteristiche della corrente liquida uscente dal separatore adiabatico.

Stream (Summary)	UOM	LIQUID
Name		LIQUID
Phase		Liquid
Thermodynamic System		AMIN01
Total Molar Rate	kg-mol / h	3061.08
Total Mass Rate	kg / h	55277.75
Temperature	C	50
Pressure	kg/cm ²	30
Total Molecular Weight		18.05
Total Specific Enthalpy	kcal / kg	49.96
Total Cp	kcal / kg C	0.99
<hr/>		
Total Molar Component Rates	kg-mol / hr	
N2		0.61
CO2		4.743
H2O		3055.57
DEA		0
O2		0.14
<hr/>		
Total Molar Component Fractions	fraction	
N2		0
CO2		0.001
H2O		0.99
DEA		0
O2		4.73 E-05
<hr/>		
Liquid Mole Fraction	fraction	1
Vapor Mole Fraction	fraction	0

Per quanto riguarda la corrente di coda del separatore adiabatico, si nota invece che essa è unicamente caratterizzata dalla presenza di liquido. In particolare, il componente principalmente presente è l'acqua, la cui frazione molare raggiunge il valore del 99%.

3.1.3 Colonna di assorbimento COL-1

La corrente RICH-GAS_2 uscente dalla testa del separatore adiabatico viene successivamente inviata alla colonna di assorbimento. Qui viene immessa dal basso e risale lungo l'apparecchiatura incontrando in controcorrente la soluzione liquida di acqua e DEA, così che possa avvenire il processo di assorbimento. La composizione e le condizioni operative del circolante sono visibili

in **Tabella 13** e sono il risultato dell'intero processo: difatti, la corrente di coda che uscirà dallo *stripper* (e che verrà sottoposta ai *make-up*) sarà la stessa che verrà reimpressa nell'assorbitore.

Tabella 13. Caratteristiche della corrente di solvente liquida in ingresso alla colonna COL-1.

Stream (Summary)	UOM	SOLVENT
Name		SOLVENT
Phase		Liquid
Thermodynamic System		AMIN01
Total Molar Rate	kg-mol / h	25490.34
Total Mass Rate	kg / h	1343940.21
Temperature	C	45
Pressure	kg/cm ²	25
Total Molecular Weight		52.72
Total Specific Enthalpy	kcal / kg	24.60
Total Cp	kcal / kg C	0.62
Total Molar Component Rates	kg-mol / h	
N2		0
CO2		230.94
H2O		15173.37
DEA		10086.01
O2		0.0002
Total Molar Component Fractions	fraction	
N2		1.390 E-08
CO2		0.009
H2O		0.595
DEA		0.395
O2		6.782 E-09
Liquid Mole Fraction	fraction	1
Vapor Mole Fraction	fraction	0

È da sottolineare che, proprio in virtù di quanto appena detto, tale corrente contiene una quantità di anidride carbonica diversa da zero. Non si tratta infatti di un solvente nuovo, ma di una soluzione che è stata rigenerata e che pertanto può contenere tracce di CO_2 in virtù dell'efficienza di separazione della colonna.

Per quanto riguarda la simulazione della colonna, la prima informazione che viene richiesta da inserire nel *software* è il numero di stadi, che è stato determinato attraverso una procedura grafica mostrata nel capitolo 2. Il risultato è stato:

$$N_{OG} = 8$$

Si nota che, essendo la colonna in questione priva di condensatore e ribollitore, il valore appena citato è stato quello effettivamente inserito nel programma.

Successivamente, l'altra informazione richiesta in *input* è stata la pressione, che è stata fissata pari a 20.4 kg/cm^2 sulla base di un valore fornito dall'azienda e derivante dalla verifica mediante

simulazione del primo prototipo mostrato in **Figura 36**. Infine, sono stati definiti i piatti in cui immettere le due correnti liquida e gassosa, rispettivamente pari al primo e all'ottavo: in questo modo è stato possibile massimizzare lo scambio di materia per favorire un adeguato processo di assorbimento.

In aggiunta, avendo riscontrato una difficoltà di convergenza della colonna, è stato utilizzato un approccio basato sulla riduzione del *damping factor*: questo ha permesso di portare a termine la simulazione dello schema fin ora esposto e di ottenere i risultati per le correnti di testa (LEAN-GAS) e di coda (RICH-SOLVENT). Essi sono mostrati nella **Tabella 14**.

Tabella 14. Caratteristiche della corrente di LEAN-GAS e di RICH-GAS.

Stream (Summary)	UOM	LEAN-GAS	RICH-SOLVENT
Description		LEAN-GAS	RICH-SOLVENT
Phase		Vapor	Liquid
Thermodynamic System		AMIN01	AMIN01
Total Molar Rate	kg-mol / h	15207.64	28090.007
Total Mass Rate	kg / h	432184.99	1456484.47
Temperature	C	44.98	101.90
Pressure	kg/cm ²	20.4	20.46
Total Molecular Weight		28.41	51.85
Total Specific Enthalpy	kcal / kg	5.014	28.82
Total Cp	kcal / kg C	0.25	0.65
Total Molar Component Rates	kg-mol / h		
N2		13508.92	54.65
CO2		0.04	2730.31
H2O		43.28	15205.11
DEA		0.004	10086.01
O2		1655.38	13.90
Total Molar Component Fraction	fraction		
N2		0.88	0.002
CO2		2.966 E-06	0.097
H2O		0.002	0.541
DEA		2.75 E-07	0.359
O2		0.108	0.0005
Liquid Mole Fraction	fraction	0	1
Vapor Mole Fraction	fraction	1	0

Dai risultati riportati nella tabella appena mostrata si nota che il processo di assorbimento risulta perfettamente riuscito. Difatti, la corrente uscente dalla testa colonna (LEAN-GAS) contiene una quantità irrisoria di anidride carbonica a fronte di una percentuale elevata di azoto e ossigeno. Appare chiaro, quindi, che tale corrente potrebbe essere rilasciata in atmosfera rispettando i limiti alle emissioni. Parallelamente, si osserva che la corrente di coda (RICH-SOLVENT) risulta ricca di CO₂, nonché di acqua e di-etanolamina introdotte attraverso il circolante.

Per stabilire numericamente la buona riuscita del processo è stata poi determinata l'efficienza di assorbimento, data dal rapporto tra la quantità di CO₂ entrante, rappresentata dalla somma di

quella introdotta tramite il RICH-GAS_2 e il SOLVENT, e la quantità di CO₂ presente in RICH-SOLVENT:

$$\eta_{ass} = \frac{CO_{2,OUT}}{CO_{2,IN}} = 99\%$$

3.1.4 Valvola V-1

La corrente di coda uscente dalla colonna di assorbimento viene successivamente fatta fluire attraverso una valvola, che ha lo scopo di ridurre la pressione così da favorire la successiva rigenerazione del solvente utilizzato per la cattura dell'anidride carbonica. La specifica inserita su PRO II è stata di 2 kg/cm², ovvero la pressione fissata all'interno del *Process Flow Diagram (PFD)* di un processo già investigato dall'azienda, la cui implementazione sul simulatore di processo è rappresentata in **Figura 36**. La corrente di *output* della valvola presenta invece le caratteristiche mostrate in **Tabella 15**.

Tabella 15. Caratteristiche della corrente RICH-SOLV_1 uscente dalla valvola V-1.

Stream (Summary)	UOM	RICH-SOLV_1
Name		RICH-SOLV_1
Phase		Mixed
Thermodynamic System		AMIN01
Total Molar Rate	kg-mol / h	28090.01
Total Mass Rate	kg / h	1456484.47
Temperature	C	96.43
Pressure	kg/cm ²	2
Total Molecular Weight		51.85
Total Specific Enthalpy	kcal / kg	28.82
Total Cp	kcal / kg C	0.65
Total Molar Component Rates	kg-mol / h	
N2		54.65
CO2		2730.31
H2O		15205.11
DEA		10086.01
O2		13.91
Total Molar Component Fractions	fraction	
N2		0.001
CO2		0.097
H2O		0.541
DEA		0.359
O2		0.0005
VAPOR PHASE		
Vapor Molar Rate	kg-mol / h	369.15
Vapor Mass Rate	kg / hr	12853.31
Vapor Molecular Weight		34.81
Vapor Mole Fraction	fraction	0.013
Vapor Specific Enthalpy	kcal / kg	148.55
Vapor CP	kcal / kg C	0.25

Vapor Composition	fraction	
N2		0.145
CO2		0.570
H2O		0.247
DEA		6.894 E-05
O2		0.036
Vapor Component Rate	kg-mol / h	
N2		53.67
CO2		210.68
H2O		91.38
DEA		0.025
O2		13.38
LIQUID PHASE		
Liquid Molar Rate	kg-mol / h	27720.84
Liquid Mass Rate	kg / h	1443631.16
Liquid Molecular Weight		52.07
Liquid Mole Fraction	fraction	0.98
Liquid Specific Enthalpy	kcal / kg	27.75
Liquid CP	kcal / kg C	0.65
Total Liquid Composition	fraction	
N2		3.561 E-05
CO2		0.090
H2O		0.545
DEA		0.363
O2		1.874 E-05
Total Liquid Component Rate	kg-mol / h	
N2		0.98
CO2		2519.62
H2O		15113.72
DEA		10085.98
O2		0.51

Osservando i risultati ottenuti si nota che, a differenza delle correnti fin ora mostrate, questa presenta sia una frazione liquida che una gassosa: la prima ammonta a circa l'1.3%, mentre la seconda raggiunge il 98.7%. Nonostante la componente gassosa non sia eccessivamente alta, si è reputato utile, nonché necessario, fare una verifica circa la fluidodinamica del sistema. I risultati di tale studio verranno mostrati prossimamente e avranno come conseguenza un'ottimizzazione dello schema di impianto.

3.1.5 Scambiatore di calore HX-1

A valle della riduzione di pressione effettuata tramite la valvola V-1, la corrente RICH-SOLV_1 viene sottoposta ad un riscaldamento tramite lo scambiatore di calore HX-1. Al suo interno avviene un vero e proprio recupero termico, ottenuto sfruttando il calore residuo del solvente rigenerato. In questo modo si opera contemporaneamente su due fronti: da una parte il solvente

rigenerato si raffredda e può essere inviato alla colonna di assorbimento (dove temperature più basse sono da preferire), dall'altra il solvente ricco di CO₂ viene preriscaldato così da ridurre il calore necessario da fornire all'interno dello *stripper*. La specifica inserita nel software è stata il *Minimum Internal Temperature Approach (MITA)*, cioè la minima differenza di temperatura tra l'uscita del fluido caldo e l'entrata del fluido freddo. Il suo valore è stato ipotizzato sulla base di dati reperibili in letteratura [40]: in genere si ritiene ammissibile un valore almeno pari a 5°C, motivo per cui in questo caso è stato assunto un *MITA* pari a 10°C. Infatti, minore è la *temperature approach*, maggiore sarà l'area richiesta per lo scambio di materia e maggiori saranno i costi associati allo scambiatore di calore. Un valore di 10°C risulta invece essere un buon compromesso rispetto a quanto detto. I risultati ottenuti da PRO II sono mostrati nella **Tabella 16**:

Tabella 16. Caratteristiche delle quattro correnti che entrano ed escono dallo scambiatore HX-1.

Stream (Summary)	UOM	RICH-SOLV_1	RICH-SOLV_2
Name		RICH-SOLV_1	RICH-SOLV_2
Phase		Mixed	Mixed
Thermodynamic System		AMIN01	AMIN01
Total Molar Rate	kg-mol / h	28090.007	28090.007
Total Mass Rate	kg / h	1456484.47	1456484.47
Temperature	C	96.43	106.07
Pressure	kg/cm ²	2	2
Total Molecular Weight		51.85	51.85
Total Specific Enthalpy	kcal / kg	28.82	42.51
Total Cp	kcal / kg C	0.65	0.65
VAPOR PHASE			
Vapor Molar Rate	kg-mol / h	369.15	1139.40
Vapor Mass Rate	kg / hr	12853.31	38730.41
Vapor Mole Fraction	fraction	0.01	0.04
LIQUID PHASE			
Liquid Molar Rate	kg-mol / h	27720.84	26950.60
Liquid Mass Rate	kg / h	1443631.16	1417754.06
Liquid Mole Fraction	fraction	0.98	0.95
Stream (Summary)	UOM	LEAN-SOLV_4	LEAN-SOLV_5
Name		LEAN-SOLV_4	LEAN-SOLV_5
Phase		Liquid	Liquid
Thermodynamic System		AMIN01	AMIN01
Total Molar Rate	kg-mol / h	25490.34	25490.34
Total Mass Rate	kg / h	1343940.21	1343940.21
Temperature	C	128.39	106.43
Pressure	kg/cm ²	25	25
Total Molecular Weight		52.72	52.72
Total Specific Enthalpy	kcal / kg	79.23	64.39
Total Cp	kcal / kg C	0.70	0.68
Vapor Mole fraction	fraction	0	
Liquid Mole fraction	fraction	1	

Come si nota dai risultati riportati, lo scambio di calore avviene perfettamente:

- da una parte il RICH-SOLV_1 si riscalda, passando da una temperatura di 96°C ad una di 106°C,
- dall'altra il LEAN-SOLV_4 si raffredda, passando da una temperatura di 128°C ad una di 106°C.

Inoltre, anche il *MITA* risulta essere coerente con i dati inseriti: infatti, come si osserva dai risultati, la differenza tra la temperatura di uscita del fluido caldo e quella di ingresso del fluido freddo è proprio pari a 10°C.

Infine, l'ultima osservazione da fare riguarda il fatto che entrambe le correnti di RICH-SOLV_1 e RICH-SOLV_2 risultano essere in parte gassose e in parte liquide. Questo implica che anche per questo tratto di tubi sarà necessario effettuare una verifica circa la fluidodinamica del sistema, la quale confluirà verso la stessa ottimizzazione menzionata al paragrafo precedente.

Per quanto riguarda invece i risultati relativi allo scambiatore vero e proprio, il resoconto è il seguente (**Tabella 17**):

Tabella 17. Caratteristiche dello scambiatore di calore HX-1

Hx (Summary)	UOM	HX-1
HX Name		HX-1
Hot Side Thermo Method		AMIN01
Cold Side Thermo Method		AMIN01
Hot Side Feed Stream(s)		LEAN-SOLV_4
Hot Side Product Stream(s)		LEAN-SOLV_5
Cold Side Feed Stream(s)		RICH-SOLV_1
Cold Side Product Stream(s)		RICH-SOLV_2
Duty	kcal / h	19944843.17
F_T Factor		0.81
LMTD	C	15.34
MTD	C	12.55
$U \cdot A$	kcal/h-K	1588030.27

Come si vede dai risultati, il valore del prodotto $U \cdot A$ qui ottenuto risulta coerente: esso è infatti pari a circa il doppio del valore che si otterrà dal dimensionamento analitico e ciò è giustificato dal fatto che la simulazione di processo è stata effettuata considerando il doppio della portata. Difatti, in accordo con la relazione $Q = m c_p \Delta T$, se la portata massica m raddoppia, la portata termica Q raddoppia anche. Di conseguenza, attraverso l'espressione $Q = U \cdot A \cdot \Delta T$, si può desumere che anche il prodotto $U \cdot A$ raddoppierà.

3.1.6 Separatore adiabatico F-2

Dopo essere stata riscaldata, la corrente RICH-SOLV_2 viene inviata ad un separatore adiabatico, il quale consente di separare la quota parte liquida da quella gassosa. La prima frazione verrà inviata allo *stripper*, mentre la seconda andrà a ricongiungersi con la corrente di testa uscente dalla colonna di desorbimento. I risultati sono mostrati in **Tabella 18**.

Tabella 18. Caratteristiche delle due correnti uscenti dal separatore adiabatico F-2.

Stream (Summary)	UOM	TOP-FLASH	BOTT-FLASH
Name		TOP-FLASH	BOTT-FLASH
Phase		Vapor	Liquid
Thermodynamic System		AMIN01	AMIN01
Total Molar Rate	kg-mol / h	1139.39	26950.22
Total Mass Rate	kg / h	38730.38	1417747.32
Temperature	C	106.07	106.07
Pressure	kg/cm ²	2	2
Total Molecular Weight		33.99	52.60
Total Specific Enthalpy	kcal / kg	190.07	38.48
Total Cp	kcal / kg C	0.26	0.66
Total Molar Component Rates	kg-mol / h		
N2		54.33	0.31
CO2		671.43	2058.89
H2O		399.71	14805.007
DEA		0.16	10085.84
O2		13.74	0.16
Total Molar Component Fractions	fraction		
N2		0.047	1.177 E-05
CO2		0.589	0.076
H2O		0.350	0.549
DEA		0.0001	0.374
O2		0.012	6.116 E-06
Vapor Mole Fraction	fraction	1	0
Liquid Mole Fraction	fraction	0	1

Come ci si aspetta, si osserva che:

- la corrente TOP-FLASH si trova unicamente in fase gassosa, con una prevalenza di anidride carbonica e acqua;
- la corrente BOTT-FLASH si trova invece in fase liquida, con una prevalenza di anidride carbonica, acqua e DEA.

Da queste osservazioni si può pertanto giungere alle seguenti considerazioni:

- da una parte, il separatore adiabatico comporta il vantaggio di avere un preliminare desorbimento dell'anidride carbonica precedentemente legata al circolante;
- dall'altra, comporta lo svantaggio di causare una perdita di acqua, che dovrà così essere reintegrata in fase di *make-up*. Tale problema verrà successivamente risolto tramite un'ottimizzazione del processo.

Infine, è necessario tenere conto del fatto che il *flash* ha un ulteriore ruolo positivo, cioè quello di smorzare lo *slug-flow* nel tratto di processo ad esso precedente. Questo avrà un peso nella scelta delle dimensioni dei tubi e, conseguentemente, sul *Capex* che verrà calcolato a valle del capitolo.

3.1.7 Colonna di desorbimento

A seguito del processo di assorbimento e del recupero termico è stato possibile proseguire con la fase di rigenerazione del circolante. Come già accennato, il separatore adiabatico ha consentito in via preliminare di avviare il processo, che è stato poi concluso all'interno dello *stripper*.

Le specifiche inserite su PRO II per la colonna di desorbimento sono state le seguenti:

- Pressione pari a 1.5 kg/cm²;
- Temperatura pari a 85°C;
- *Reflux rate* pari a 5 m³/h.

Tali valori sono stati stabiliti a fronte di alcune prove effettuate su PRO II e hanno mostrato di essere gli unici in grado di garantire una buona stabilità di processo e tali da consentire al ribollitore di raggiungere la temperatura ottimale di circa 125-130°C.

Valori più bassi di pressione, e di conseguenza di temperatura, determinavano invece in un'insufficiente desorbimento dell'anidride carbonica. Inoltre, si notava una certa instabilità nel volume di liquido: esso dapprima aumentava e poi in parte vaporizzava, creando squilibri non indifferenti all'interno della colonna. L'evaporazione, infatti, causava una diminuzione della temperatura di circa 30°C: in questo modo essa scendeva al di sotto di quella di equilibrio liquido-gas e l'energia finiva per essere utilizzata per rialzare la temperatura più che per favorire l'evaporazione dell'anidride carbonica.

C'è inoltre da sottolineare che, sebbene i valori precedentemente elencati abbiano permesso di evitare le problematiche appena menzionate, sono stati comunque registrati problemi di convergenza. A seguito di un'attenta analisi è stato possibile individuare la fonte del problema, che risiedeva nel fatto che il software non era in grado di adottare la temperatura di 85°C assegnata. Inserendo come specifica addizionale un'*Initial Estimate* sulla temperatura del *top tray* pari a 115°C è stato possibile bypassare tale difficoltà e avere un *Outlet Temperature* della corrente di testa pari a quella imposta da specifica, cioè 85°C.

I risultati di questo studio sono mostrati in **Tabella 19**.

Tabella 19. Caratteristiche delle correnti uscenti dallo *stripper*: la TOP-COL è quella di testa, mentre LEAN-SOLV è quella di coda.

Stream (Summary)	UOM	TOP-COL	LEAN-SOLV
Name		TOP-COL	LEAN-SOLV
Phase		Vapor	Liquid
Thermodynamic System		AMIN01	AMIN01
Total Molar Rate	kg-mol / h	3005.22	23945.004
Total Mass Rate	kg / h	101683.49	1316063.83
Temperature	C	84.99	129.86
Pressure	kg/cm ²	1.5	1.5
Total Molecular Weight		33.83	54.96
Total Specific Enthalpy	kcal / kg	200.39	79.19
Total Cp	kcal / kg C	0.26	0.69
Total Molar Component Rates	kg-mol / h		

N2		0.31	6.20 E-28
CO2		1828.77	230.11
H2O		1175.96	13629.04
DEA		0.0002	10085.84
O2		0.16	1.45 E-25
Total Molar Component Fractions		fraction	
N2		0.0001	2.589 E-32
CO2		0.608	0.009
H2O		0.391	0.569
DEA		6.949 E-08	0.421
O2		5.484 E-05	6.065 E-30
Vapor Mole Fraction		fraction	1
Liquid Mole Fraction		fraction	0

Osservando i risultati appena esposti si arriva alla conclusione che il processo di rigenerazione è avvenuto correttamente. Infatti, confrontando i valori ottenuti per la corrente di testa e di coda, si nota che quasi tutta l'anidride carbonica si separa dal circolante. Volendo determinare delle stime più specifiche, si ottiene un'efficienza di separazione pari a:

$$\eta_{des} \approx 90\%$$

L'altro aspetto positivo da constatare risiede nel fatto che non si hanno perdite di di-etanolamina. Difatti, la quantità di DEA presente nella corrente di testa risulta pari a 0.0002 kg-mol/h, mentre nella corrente di coda il suo valore raggiunge le 10086 kg-mol/h: il vantaggio diretto derivante da questa considerazione è che in fase di *make-up* sarà richiesto un reintegro esiguo di ammina.

D'altra parte, per quanto riguarda l'acqua, una quota parte di essa viene evidentemente persa: questo è dovuto alla temperatura raggiunta al ribollitore, pari a circa 130°C. Risulta infatti naturale che, raggiungendo in colonna temperature superiori a quella di ebollizione dell'acqua, parte di essa evapori e finisca nella corrente di testa. Tale problematica verrà risolta attraverso un'ottimizzazione dell'impianto.

3.1.8 Ottimizzazione per il recupero di acqua

Fino ad ora sono stati mostrati i risultati relativi alla fase di assorbimento e di rigenerazione, al termine di cui è stata ottenuta una corrente di circolante praticamente priva di anidride carbonica. Tuttavia, dagli esiti ottenuti, è stato possibile riscontrare una problematica relativa alla quantità di acqua persa durante il desorbimento.

Per poter risolvere tale problematica è stata ideata la soluzione impiantistica mostrata in **Figura 37**: come si può notare, essa consiste nel recuperare l'acqua persa, che verrà reintegrata nella successiva fase di *make-up*.

In primo luogo, si utilizza il mixer M-1 per poter accorpare due correnti, ovvero la TOP-FLASH e la TOP-COL, entrambe costituite essenzialmente da acqua e CO₂. In secondo luogo, la risultante ottenuta (MIXED-1) viene inviata ad uno *step* di raffreddamento a 50°C, mediante il quale la maggior parte dell'acqua tende a condensare. Infine, si utilizza un separatore adiabatico per poter separare la frazione liquida da quella gassosa: la prima, contenente essenzialmente acqua, verrà

utilizzata per il reintegro in fase di *make-up*; la seconda, contenente invece la CO₂ di interesse, verrà inviata all'unità di purificazione.

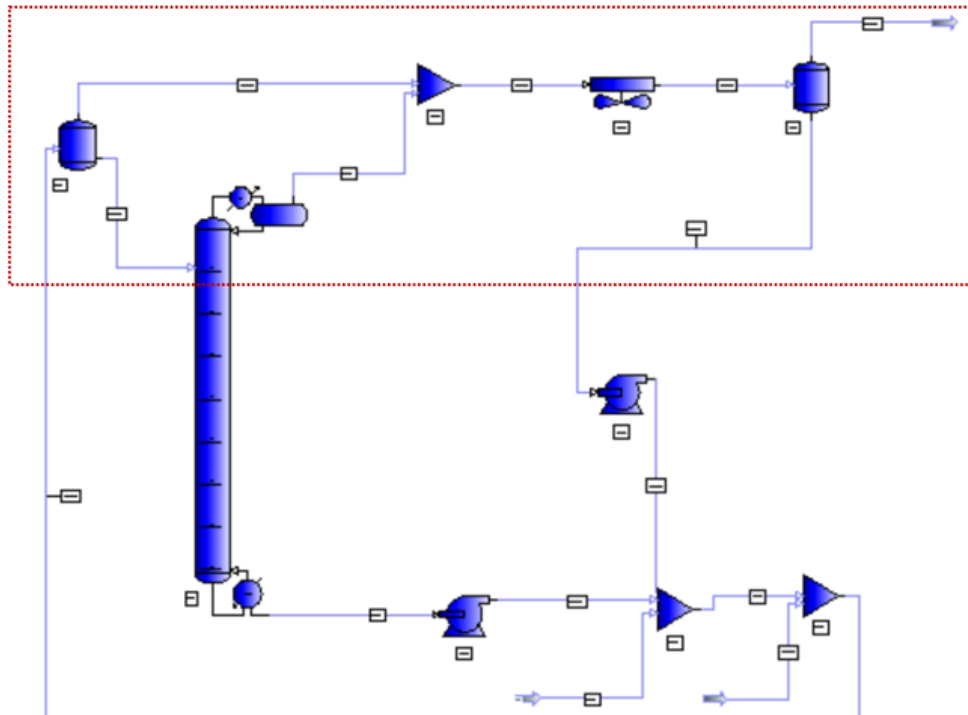


Figura 37. Schema di ottimizzazione per il recupero di acqua.

I risultati relativi alla corrente uscente dal mixer M-1 e dal cooler AC-2 sono riportati nella **Tabella 20**.

Tabella 20. Caratteristiche della corrente prima e dopo l'air-cooler.

Stream (Summary)	UOM	MIXED-1	MIXED-2
Name		MIXED-1	MIXED-2
Phase		Mixed	Mixed
Thermodynamic System		AMIN01	AMIN01
Total Molar Rate	kg-mol / h	4144.61	4144.61
Total Mass Rate	kg / hr	140413.87	140413.87
Temperature	C	90.76	50
Pressure	kg/cm ²	1.5	1.5
Total Molecular Weight		33.87	33.87
Total Specific Enthalpy	kcal / kg	197.55	88.56
Total Cp	kcal / kg C	0.26	0.35
Total Molar Component Rates	kg-mol / h		
N2		54.65	54.65
CO2		2500.20	2500.20
H2O		1575.67	1575.67
DEA		0.17	0.17
O2		13.90	13.90

Total Molar Component Fractions		fraction	
N2		0.013	0.013
CO2		0.603	0.603
H2O		0.380	0.380
DEA		4.105 E-05	4.105 E-05
O2		0.003	0.003
VAPOR PHASE			
Vapor Molar Rate	kg-mol / h	4144.26	2803.14
Vapor Mass Rate	kg / hr	140401.65	116210.50
Vapor Molecular Weight		33.87	41.45
Vapor Mole Fraction	fraction	0.99	0.67
Vapor Specific Enthalpy	kcal / kg	197.56	96.60
Vapor CP	kcal / kg C	0.26	0.21
Vapor Composition		fraction	
N2		0.013	0.019
CO2		0.603	0.891
H2O		0.380	0.083
DEA		2.624 E-05	1.942 E-10
O2		0.003	0.004
Vapor Component Rate		kg-mol / h	
N2		54.65	54.65
CO2		2500.19	2499.38
H2O		1575.40	235.20
DEA		0.10	5.44 E-07
O2		13.90	13.90
LIQUID PHASE			
Total Liquid Molar Rate	kg-mol / h	0.35	1341.47
Total Liquid Mass Rate	kg / h	12.21	24203.37
Total Liquid Molecular Weight		34.44	18.04
Total Liquid Mole Fraction	fraction	8.55 E-05	0.32
Total Liquid Specific Enthalpy	kcal / kg	39.083	49.97
Total Liquid CP	kcal / kg C	0.74	0.99
Total Liquid Composition		fraction	
N2		1.569 E-06	2.643 E-07
CO2		0.051	0.0006
H2O		0.775	0.999
DEA		0.173	0.0001
O2		7.490 E-07	1.288 E-07
Total Liquid Component Rate		kg-mol / h	
N2		5.56 E-07	0.0003
CO2		0.01	0.82
H2O		0.27	1340.47
DEA		0.06	0.170
O2		2.65 E-07	0.0001

I risultati mostrati evidenziano come l'*air-cooler* abbia effettivamente favorito la condensazione: si nota infatti che, passando dalla corrente MIXED-1 a MIXED-2, la frazione liquida è aumentata notevolmente. In particolare, si osserva che la portata di acqua è passata da 0.274 a 1340 kg-mol/h e che la sua frazione molare ha raggiunto il 99%. Contestualmente, la temperatura è scesa da 90°C fino a 50°C.

Per quanto riguarda invece il separatore adiabatico F-3, i risultati sono mostrati in **Tabella 21**.

Tabella 21. Caratteristiche delle due correnti uscenti dal separatore adiabatico F-3.

Stream (Summary)	UOM	TOP-GAS	BOTT-LIQ
Name		TOP-GAS	BOTT-LIQ
Phase		Vapor	Liquid
Thermodynamic System		AMIN01	AMIN01
Total Molar Rate	kg-mol / h	2803.142	1341.47
Total Mass Rate	kg / h	116210.50	24203.37
Temperature	C	50	50
Pressure	kg/cm ²	1.5	1.5
Total Molecular Weight		41.45	18.04
Total Specific Enthalpy	kcal / kg	96.6	49.97
Total Cp	kcal / kg C	0.21	0.99
Total Molar Component Rates	kg-mol / h		
N2		54.65	0.0004
CO2		2499.38	0.82
H2O		235.20	1340.47
DEA		5.44 E-07	0.17
O2		13.90	0.0002
Total Molar Component Fractions	fraction		
N2		0.019	2.643 E-07
CO2		0.891	6.177 E-04
H2O		0.083	0.999
DEA		1.942 E-10	1.268 E-04
O2		0.004	1.289 E-07
Vapor Mole Fraction	fraction	1	0
Liquid Mole Fraction	fraction	0	1

Confrontando le due correnti uscenti, ovvero TOP – GAS e BOTT-LIQ, si osserva che:

- la prima è esclusivamente gassosa e contiene praticamente solo anidride carbonica e piccoli residui delle altre sostanze, motivo per cui potrà essere inviata all'unità di purificazione;
- la seconda è esclusivamente liquida e contiene invece per lo più acqua, che potrà essere inviata al *mixer* di reintegro per il *make-up*.

Nello specifico, analizzando i valori ottenuti, si nota che: con la corrente TOP-FLASH si ha una perdita di circa 400 kg-mol/h di acqua, mentre con la corrente TOP-COL se ne perdono circa 1176 kg-mol/h. Per questo motivo, se non si usasse l'ottimizzazione mostrata in **Figura 37**, il totale perso ammonterebbe a circa 1576 kg-mol/h di acqua.

Tuttavia, sfruttando la quota parte presente nella corrente di coda del *flash*, si recuperano circa 1340 kg-mol/h ed il reintegro necessario sarà nettamente minore.

In ultimo, dallo schema mostrato in **Figura 37**, si può mettere in evidenza che la corrente BOTT-LIQ viene fatta fluire attraverso la pompa P-1: essa ha lo scopo di ripristinare la pressione di 30 kg/cm², ovvero la stessa a cui lavora la sezione di *make-up* cui tale corrente è destinata.

Da un punto di vista economico tale scelta potrebbe apparire non particolarmente preferibile, ma bisogna tenere in considerazione che la portata coinvolta risulta relativamente bassa. Per questo motivo i consumi legati a tale apparecchiatura risultano esigui: si riscontra infatti un valore di soli 19 kW. A fronte di quanto detto, è inoltre possibile capire il motivo per cui, in fase di calcolo del *Capex* e dell'*Opex*, si riterrà lecito trascurare il costo annesso a tale apparecchiatura.

3.1.9 Pompa P-2, fase di *make-up* e chiusura del ciclo AGR

A seguito del processo di rigenerazione, la corrente di circolante viene inviata alla pompa P-2, nella cui *command window* è stato fissato un valore di pressione pari a 30 kg/cm². La scelta di tale soglia è stata ponderata sulla base del fatto che doveva essere in grado di permettere al solvente rigenerato di raggiungere la testa della colonna di assorbimento, chiudendo così il ciclo AGR. Attraverso alcune simulazioni è stato possibile verificare quanto appena detto e decretare come definito il valore prima menzionato.

Volendo invece esaminare l'aspetto economico, è necessario considerare che, a differenza di quanto avvenuto per la pompa P-1, la portata in gioco risulta molto alta. Per questo motivo i consumi annessi non saranno indifferenti e non sarà possibile trascurare il costo di tale apparecchiatura, che verrà inserita sia nel calcolo del *Capex* che in quello dell'*Opex*. In particolare, dai risultati del simulatore di processo, è stato calcolato un consumo pari a 1543 kW, ben più alto dei 19 kW della pompa P-1.

Una volta esaminato il passaggio della corrente di circolante attraverso la pompa è possibile soffermarsi sulla fase successiva, ovvero quella di *make-up*. Come già menzionato nei paragrafi precedenti, essa è stata gestita mediante l'utilizzo di due calcolatori, il cui ruolo è stato quello di calcolare, per ogni ciclo, le portate di reintegro di acqua e di-etanolamina sulla base della quota parte persa durante i processi a monte.

Tale calcolo si è pertanto essenzialmente basato su due bilanci di materia, i quali sono stati descritti in linguaggio Fortran così da essere convertiti dai calcolatori in comandi eseguibili dal *software*. Essi sono mostrati nella **Figura 38** e nella **Figura 39**.

Per quanto riguarda la DEA, nel bilancio sono state considerate:

- la quota persa dalla corrente di testa della colonna di assorbimento (LEAN-GAS);
- la quota persa dalla testa del separatore adiabatico F-2 (MIXED_1);
- la quota reintegrata attraverso la corrente successiva alla pompa P-1 (BOTT-LIQ_2).

Per quanto riguarda invece l'acqua, nel bilancio sono state considerate:

- la quota persa dalla corrente di testa della colonna di assorbimento (LEAN-GAS);
- la quota persa dalla testa del separatore adiabatico F-2 (MIXED_1);
- la quota reintegrata attraverso la corrente successiva alla pompa P-1, (BOTT-LIQ_2).
- la quota inserita attraverso l'alimentazione alla colonna di assorbimento (RICH-GAS_2).

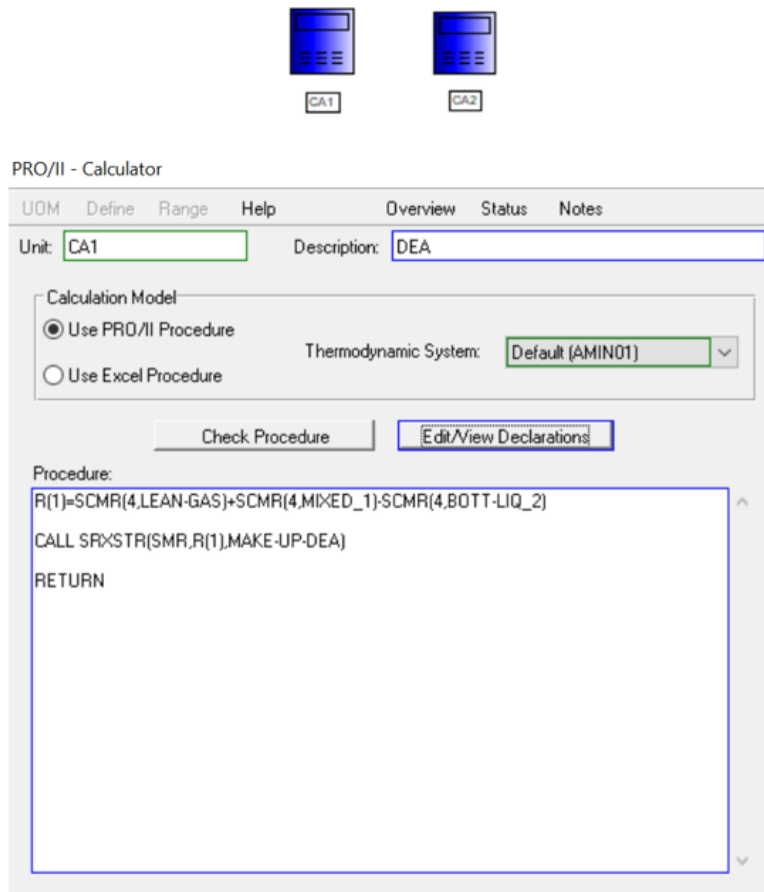


Figura 38. Rappresentazione delle icone dei calcolatori e dello script utilizzato per il calcolo della portata di make-up di DEA nel calcolatore CA1.

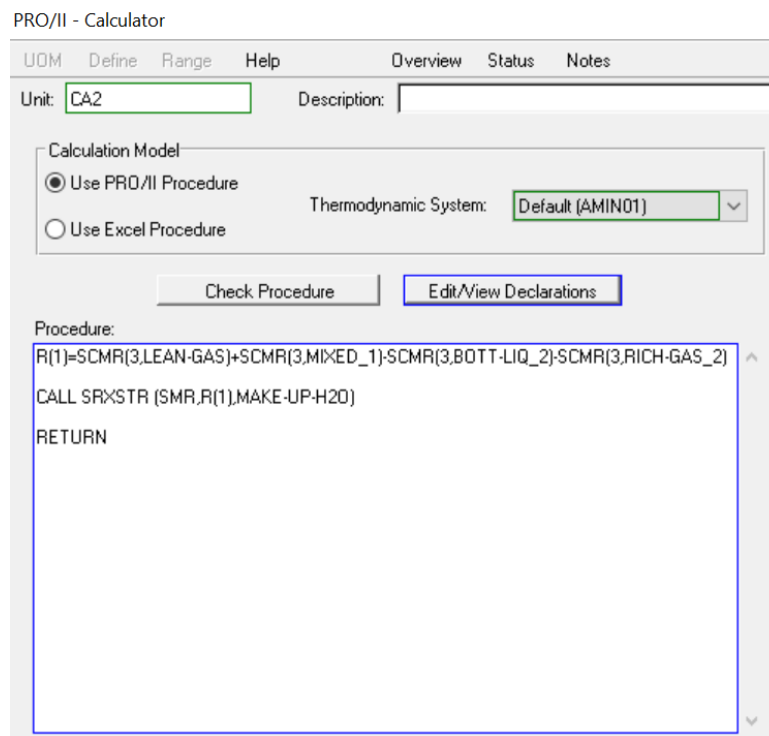


Figura 39. Rappresentazione dello script per il calcolo della portata di make-up di acqua nel calcolatore CA2.

Pertanto, la costruzione dello *script* può essere distinta in tre fasi:

1. scrittura del bilancio di materia sulla DEA e sull'acqua, identificate rispettivamente dai numeri 4 e 3 sulla base della numerazione assegnata di default da PRO II in fase di immissione della lista di componenti;
2. calcolo del valore delle due portate, il cui risultato viene registrato in R(1);
3. assegnazione di R(1) alle correnti di *make-up*, cioè "MAKE-UP-DEA" e "MAKE-UP-H₂O".

In questo modo, in base alle perdite e ai reintegri in gioco per ogni ciclo, la simulazione è in grado di stabilire autonomamente le due portate necessarie. I risultati ottenuti sono mostrati in **Tabella 22**:

Tabella 22. Valori delle portate di *make-up* di acqua e DEA.

MAKE-UP-DEA	MAKE-UP-H ₂ O
kg-mol/h	kg-mol/h
0.004	203.86

Si nota che, per quanto riguarda il reintegro di DEA, la portata risulta quasi trascurabile, mentre per l'acqua si ottiene un valore pressoché esiguo.

Infine, effettuato questo *step*, la corrente risultante viene sottoposta ad un raffreddamento nell'*air cooler* AC-3, dove raggiunge la T=45°C. Infine, viene reimessa nella colonna di assorbimento ed il ciclo AGR può essere ritenuto definitivamente concluso.

3.2 Unità di purificazione

La seconda fase del processo CCS che si intende analizzare è quella di purificazione. Essa consiste nel trattare la corrente di anidride carbonica attraverso un'unità in grado di rimuovere i residui di impurità presenti.

Tale operazione è eseguibile su PRO II mediante l'utilizzo di un *item* denominato *stream-calculator* (**Figura 40**). Esso si configura essenzialmente come un calcolatore di flusso flessibile, che consente di miscelare un numero qualsiasi di flussi di alimentazione e ottenere in *output* prodotti con composizione e condizioni ben definite.

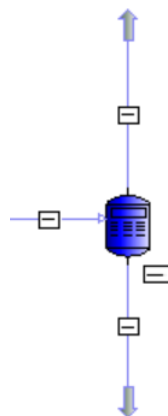


Figura 40. Stream-calculator

Nel caso in esame sono state imposte due particolari specifiche (**Figura 41**):

- *recovery* della CO₂ nella corrente di testa pari al 95%,
- *rate* di tutti gli altri componenti pari a zero nella corrente di testa, che equivale ad impostare una *purity* pari al 99.9%.

La scelta di tali valori risulta arbitraria, sebbene sia guidata da motivazioni legate ai consumi energetici coinvolti nel processo. In questo caso è stata effettuata una valutazione dei principali risultati presenti in letteratura [41], a seguito di cui sono stati stabiliti i valori precedentemente riportati.

Come mostrato in **Tabella 23**, al termine del processo si ottiene una corrente pura di anidride carbonica, che potrà essere inviata alla successiva fase di compressione e liquefazione. La corrente RESIDUE, invece, contiene piccole quantità di tutti gli altri componenti inizialmente presenti.

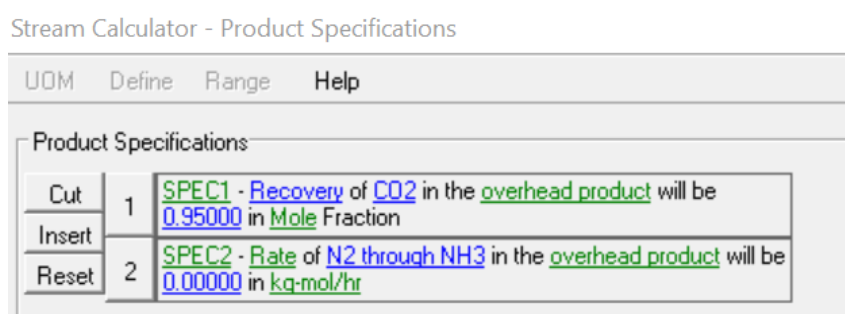


Figura 41. Specifiche inserite nello stream-calculator.

Tabella 23. Caratteristiche delle correnti uscenti dallo stream-calculator.

Stream (Summary)	UOM	PURE – CO ₂	RESIDUE
Name		PURE – CO ₂	RESIDUE
Phase		Vapor	Mixed
Thermodynamic System		AMIN01	AMIN01
Total Molar Rate	kg-mol / h	2374.44	428.72
Total Mass Rate	kg / h	104498.82	11713.02
Total Molar Component Rates	kg-mol / h		
N2		0	54.64
CO2		2374.44	124.97
H2O		0	235.20
DEA		0	5.44 E-07
O2		0	13.90
OTHER		0	0
Total Molar Component Fractions	fraction		
N2		0	0.127
CO2		1	0.291
H2O		0	0.548
DEA		0	1.270 E-09
O2		0	0.032
OTHER		0	0

3.3 Liquefazione dell'ammoniaca e compressione della CO₂

A valle del processo di purificazione, la corrente di anidride carbonica può essere inviata alla fase di compressione e liquefazione mediante l'utilizzo di ammoniaca. Come già menzionato, tale operazione comporterà il vantaggio di ridurre i volumi coinvolti così da favorire le successive fasi di trasporto e stoccaggio.

Il presente paragrafo avrà pertanto l'obiettivo di mostrare in prima analisi i risultati relativi alla liquefazione dell'NH₃ e, successivamente, quelli riguardanti la compressione della CO₂.

▪ *Liquefazione dell'ammoniaca*

Il processo di liquefazione dell'ammoniaca è stato già discusso al paragrafo 2.17. Esso ha previsto l'utilizzo di tre stadi di compressione, all'interno dei quali sono avvenute delle trasformazioni adiabatiche reversibili che hanno aumentato la pressione del fluido in questione. Tuttavia, durante queste operazioni, sono stati rilevati degli aumenti significativi di temperatura, motivo per cui si è deciso di intervallare ogni stadio di compressione con uno di raffreddamento tramite *air-cooler* (**Figura 34**).

Al termine di questa fase di compressione, l'ammoniaca è stata sottoposta ad una trasformazione isoentalpica all'interno di una valvola di laminazione, che ne ha comportato la diminuzione di pressione fino ad 1.1 kg/cm² e di temperatura fino a -31°C.

I risultati sono mostrati nella **Tabella 24**:

Tabella 24. Caratteristiche dei compressori per la liquefazione dell'ammoniaca.

Compressor name		C4	C5	C6
	UOM			
Pressure	kg/cm ²	3.58	9	21.93
Temperature	°C	77.91	151.42	148.43
Actual work	kW	2192.18	2176.35	2018.68

Da quanto mostrato si arriva alla conclusione che, complessivamente, i compressori necessari per la liquefazione comportano una spesa energetica di circa 7MW. Questi dati verranno successivamente utilizzati in fase di calcolo del *Capex* e dell'*Opex*.

▪ *Liquefazione dell'anidride carbonica*

Per quanto riguarda l'anidride carbonica, il processo di compressione ha nuovamente richiesto l'utilizzo di tre compressori, i quali sono stati intervallati da tre *air-cooler*: in questo modo è stato possibile aumentare la pressione tenendo sotto controllo la temperatura, che altrimenti sarebbe aumentata eccessivamente. Per quanto riguarda invece lo *step* di liquefazione, esso è stato suddiviso in tre stadi, ognuno dei quali ha coinvolto l'utilizzo di uno scambiatore ad ammoniaca: attraverso il primo si passa da una temperatura di 48°C ad una di 6 °C, attraverso il secondo si ottiene una temperatura pari a -20°C, mentre attraverso il terzo si raggiunge la temperatura finale di -29°C.

I risultati relativi ai compressori sono mostrati in **Tabella 25**:

Tabella 25. Caratteristiche dei compressori per la compressione dell'anidride carbonica.

Compressor name		C1	C2	C3
	UOM			
Pressure	kg/cm ²	4.09	10.21	26.52
Temperature	°C	153.02	158.30	148.62
Actual work	kW	2874.75	2909.31	2560.60

Da quanto si può osservare, le spese energetiche legate a questa operazione raggiungono il valore di circa 10 MW. Anche in questo caso tale valore verrà utilizzato in fase di calcolo del *Capex* e dell'*Opex*.

Infine, un aspetto che importante mettere in evidenza, è l'effettiva riduzione dei volumi di anidride carbonica: si passa infatti da una portata volumetrica di gas pari a 53220 m³/h ad una portata volumetrica in fase liquida pari ad appena 127 m³/h.

3.4 Valutazione economica del processo CCS

Nei paragrafi finora presentati sono stati analizzati i risultati ottenuti su PRO II relativi alle sezioni di *Acid Gas Removing*, purificazione e liquefazione. In questo paragrafo si vorrà invece effettuare una *feasibility analysis*, volta a verificare che il processo risulti realizzabile da un punto di vista economico.

Nel far questo si è reso chiaramente necessario stabilire i costi delle singole apparecchiature e delle *utilities* coinvolte, i quali sono funzione:

- dei risultati sperimentali mostrati nella sezione precedente, come temperature, pressioni e portate in gioco;
- dei risultati dei dimensionamenti descritti nel capitolo 2;
- e delle eventuali ottimizzazioni adoperate.

Gli *items* tenuti in considerazione sono quelli che sono stati ritenuti più gravosi da un punto di vista economico, come:

- la colonna di assorbimento COL-1;
- la colonna di *stripping* COL-2;
- lo scambiatore di calore per il recupero termico HX-1;
- la pompa P-2;
- i compressori da C-1 a C-6;
- le tubazioni del tratto intermedio tra le due colonne.

Tuttavia, sono stati presi in considerazione anche dei fattori di sicurezza per tenere conto delle eventuali altre tubazioni, *air-coolers*, valvole e separatori adiabatici presenti. Ad ogni modo, per la descrizione completa di tutte le singole voci esaminate, è possibile fare riferimento al paragrafo 2.18.

3.4.1 Colonna di assorbimento e di stripping

La prima apparecchiatura di cui si vuole fare un'analisi dei costi è la colonna di assorbimento, dove avviene il processo di cattura dell'anidride carbonica tramite la soluzione di acqua e ammina in una percentuale 60%-40%.

Il dimensionamento mostrato nel Capitolo 2 ha avuto pertanto l'obiettivo di determinare il diametro e l'altezza della colonna, in virtù dei quali è stato poi possibile stabilire il costo finale che verrà inserito nel calcolo del *Capex*.

I risultati relativi a tale studio sono mostrati nella **Tabella 26** :

Tabella 26. Risultati del dimensionamento della colonna di assorbimento.

Diametro	Numero di unità di Trasferimento (HTU)	Altezza di 1 HTU	Altezza totale del riempimento
m	-	m	m
5.457	8	2.614	20.914

Essi hanno costituito la base per il calcolo del costo della colonna, che viene stabilito in funzione della massa dell'apparecchiatura secondo la procedura descritta al paragrafo 2.18.1.

Noto il diametro interno, e stabilito lo spessore del materiale, si determina il diametro esterno; infine, conoscendo l'altezza di riempimento è possibile stimare il volume della struttura della colonna. I risultati sono i seguenti (**Tabella 27**)

Tabella 27. Risultati del calcolo del volume della struttura della colonna di assorbimento.

Diametro interno	Spessore	Diametro esterno	Altezza totale del riempimento	Volume interno	Volume esterno	ΔV
m	m	m	m	m ³	m ³	m ³
5.5	0.01	5.52	21	498.92	502.56	3.64

Successivamente si stabilisce la tipologia di materiale, in tal caso il *carbon steel*, cui è associata una densità pari a 8000 kg/m³e, noto tale valore, si stima la massa della struttura W_V . Il risultato viene poi aumentato del 20% per tenere conto degli eventuali altri accessori della colonna (**Tabella 28**).

Tabella 28. Risultati del calcolo della massa della struttura della colonna di assorbimento.

Densità	W_V	$W_V + 20\%$	W_V
kg/m ³	kg	kg	lb
8000	29081.09	34897.31	76935.32

A questo è possibile stabilire il prezzo (\$/lb) attraverso la relazione [112], dove il fattore di pressione f_p è stato fissato pari a 2.4 da letteratura [39]. Infine, è stato determinato il costo, il quale è stato attualizzato attraverso l'espressione [114] e trasformato in euro (**Tabella 29**).

Tabella 29. Costo della colonna di assorbimento.

f_p	Prezzo	Costo attualizzato	Costo attualizzato
-	\$/lb	\$	€
2.4	4.19	322213.86	680565

Una volta determinato il costo legato alla colonna in sé, si è reputato necessario stabilire quello del riempimento, che chiaramente risulta essere una funzione della tipologia di materiale scelto: in questo caso *pall rings* in metallo della dimensione di 2 pollici. I dati e i risultati sono riportati in **Tabella 30**:

Tabella 30. Costo del riempimento della colonna di assorbimento.

Prezzo	Fattore cautelativo	Prezzo corretto	Bulk density	Altezza singola unità	V_i	Massa	Costo
€/kg	-	€/kg	kg/m ³	m	m ³	kg	€
10	1.3	13	353	2.6	498	174443	2267758

Per quanto riguarda invece la colonna di *stripping*, il ragionamento è stato pressoché identico, e ha portato ai risultati sintetizzati in **Tabella 31**.

Tabella 31. Risultati del calcolo del volume della struttura della colonna di *stripping*.

Diametro	Numero di unità di Trasferimento (HTU)	Altezza di 1 HTU	Altezza totale del riempimento	ΔV
m	-	m	m	m ³
3.6	8	1.3	10	1.13

Scegliendo nuovamente il *carbon steel* come materiale di riempimento si ottiene (**Tabella 32**):

Tabella 32. Risultati del calcolo della massa della struttura della colonna di *stripping*.

Densità	W_v	$W_v + 20\%$	W_v
kg/m ³	kg	kg	lb
8000	9072.91	10887.50	24002.80

Ed infine, è possibile stimare il costo finale (**Tabella 33**):

Tabella 33. Costo della colonna di stripping.

f_p	Prezzo	Costo attualizzato	Costo attualizzato
-	\$/lb	\$	€
1	2.59	62239.04	131458

dove il fattore di pressione è sempre stimato da letteratura e risulta pari ad 1 in funzione del fatto che la colonna di *stripping* lavora ad una pressione inferiore rispetto a quella di assorbimento. Di conseguenza, sia per quanto appena menzionato, sia per la minor altezza e il minor diametro, il costo dello *stripper* risulta più basso.

A questo punto non resta che stimare il costo del riempimento, che ancora una volta risulta essere costituito da *pall rings* in metallo con dimensione pari a 2 pollici (**Tabella 34**).

Tabella 34. Costo del riempimento della colonna di stripping.

Prezzo	Fattore cautelativo	Prezzo corretto	Densità	Altezza singola unità	V_i	Massa	Costo
€/kg	-	€/kg	kg/m ³	m	m ³	kg	€
10	1.3	13	353	1.3	101	37368	485787

3.4.2 Scambiatore di calore HX-1

Lo scambiatore di calore HX-1 è stato utilizzato allo scopo di effettuare un recupero termico: la corrente di solvente rigenerato viene infatti sfruttata per preriscaldare la corrente di solvente ricco di CO₂ in ingresso allo *stripper*.

La procedura di dimensionamento seguita è stata mostrata al paragrafo 2.12.1. e ha prodotto i risultati di interesse che verranno mostrati qui di seguito.

Per quanto riguarda il *layout* e la dimensione dei tubi i risultati sono riportati in **Tabella 35**:

Tabella 35. Layout e dimensione dei tubi dello scambiatore.

Layout e dimensione tubi		
OD	mm	25
s	mm	2
ID	mm	21
L	m	7.32
Passaggi lato tubi	-	8
Passaggi lato mantello	-	2
Passo triangolare	mm	31.25

L'area di scambio, ovvero il risultato rilevante per il calcolo del *Capex*, è risultata pari a:

$$A = 3123 \text{ m}^2$$

Per quanto riguarda il diametro del fascio tubiero e i coefficienti di trasporto di calore lato tubi e lato mantello i risultati sono mostrati in **Tabella 36**.

Tabella 36. Coefficienti di scambio e diametro del fascio tubiero.

Coefficienti di scambio e diametro del fascio tubiero		
D_s	mm	2176.38
h_t	W/m ² °C	1001.35
h_l	W/m ² °C	2698.7
h_g	W/m ² °C	1101.71
h_{pb}	W/m ² °C	1717.22

A questo punto è stato possibile calcolare il coefficiente di scambio globale U , che dipende dal materiale usato per la costruzione dello scambiatore, in questo caso il *carbon steel* (**Tabella 37**):

Tabella 37. Coefficiente di scambio globale.

Coefficiente di scambio globale		
k carbon steel	W/m °C	55
U	W/m ² °C	252.20
Verifica % su U	-	0.0827

Come si vede, è stato riportato anche il risultato della verifica di U , che si effettua attraverso la relazione:

$$\left| \frac{U_{new} - U_{old}}{U_{old}} \right| < 30\%$$

dove U_{old} è il valore ipotizzato e U_{new} è quello ottenuto. Pertanto, partendo da un certo valore di ipotesi e proseguendo in maniera iterativa, è stato possibile determinare il valore finale pari a 252.20 W/m²°C: esso è stato calcolato tenendo conto dello scambio di calore lato tubi e di quello lato mantello, dove avvengono fenomeni di convezione e di ebollizione nucleata (*pool boiling*).

Infine, effettuando un confronto con i risultati ottenuti su PRO II circa il RIGOROUS-HX, si nota che i valori ottenuti sono pressoché corrispondenti a quanto mostrato nelle tabelle precedenti: l'unico parametro che il *software* consiglia di modificare è il diametro del mantello D_s , che dovrebbe essere leggermente maggiore (circa 2400 mm). Tale valore non risulta comunque rilevante ai fini del calcolo del costo dello scambiatore, che è funzione della sola area di scambio.

Sulla base dei risultati del dimensionamento appena riportati, ed in particolare del valore dell'area di scambio, è stato infine possibile stabilire il costo dello scambiatore. I risultati sono riportati in **Tabella 38**:

Tabella 38. Costo dello scambiatore di calore HX-1.

SCAMBIATORE DI CALORE		
Area	Costo	Costo attualizzato
m ²	\$	€
3123	30000	63365

3.4.3 Tubazioni

I costi di un impianto devono tenere conto anche delle tubazioni in esso presenti, che hanno lo scopo di collegare le apparecchiature tra di loro così che esse possano espletare la loro funzione.

Come già menzionato nel paragrafo 2.14, ci si è focalizzati sul dimensionamento del tratto più critico, ovvero quello di interconnessione delle due colonne: qui, si è infatti registrata la possibilità di avere la condizione fluidodinamica di *slug-flow*, in genere dovuta alla presenza di flussi bifasici. Difatti, analizzando i risultati riportati nei paragrafi 3.1.4 e 3.1.5 si può notare come le correnti descritte presentino una quota parte in fase gassosa e una quota parte in fase liquida.

Per questo motivo è stata studiata una configurazione che permettesse di evitare lo *slug-flow* pur tenendo in considerazione l'aspetto economico: l'ottimizzazione attuata è rappresentata in **Figura 32** ed i risultati annessi sono mostrati di seguito.

Le prime tubazioni prese in considerazione sono quelle all'uscita della colonna di assorbimento, ovvero il tratto denominato RICH-SOLVENT e quello appena successivo che si dirama in due parti e che verrà denominato RICH-SOLVENT/2. Entrambe queste porzioni sono caratterizzate da un flusso di tipo monofasico, motivo per cui il loro dimensionamento non è risultato particolarmente critico. I risultati sono riportati in **Tabella 39**:

Tabella 39. Risultati del dimensionamento delle correnti RICH-SOLVENT e RICH-SOLVENT/2.

Proprietà	Unità di misura	RICH-SOLVENT	RICH-SOLVENT/2
Densità	kg/m ³	918.45	918.45
Portata	m ³ /s	0.44	0.22
DN	in	22	16
v	m/s	1.90	1.80
ρv^2	kg/m s ²	3339.99	3006.05
ρv^3	kg/s ³	6369.25	5438.34
L	m	50	50
ΔP	bar	0.017	0.02

Da quanto mostrato, si può notare che il secondo tratto di tubazione richiede un diametro nominale minore rispetto al primo, e ciò è dovuto al fatto che la portata da gestire è praticamente dimezzata.

Per quanto riguarda invece ρv^2 e ρv^3 , rispettivamente rappresentativi dell'entità delle vibrazioni e del rumore, si osserva che le soglie limite risultano rispettate: per entrambe le correnti, infatti, ρv^2 è minore di 15000 kg/m s² e ρv^3 è minore di 200000 kg/s³.

Infine, anche le perdite di carico appaiono contenute e largamente lontane dal valore massimo imposto di 0.5 bar.

A questo punto è stato possibile proseguire con le porzioni di tubazioni successive alla valvola, cioè quelle più problematiche. In tal caso la determinazione del diametro nominale è risultata leggermente più ostica, in quanto, oltre a contenere le vibrazioni e i rumori nei tubi, la sua dimensione deve essere tale da evitare lo *slug-flow*.

Dopo svariate ipotesi, la procedura iterativa si è conclusa con i risultati riportati di seguito (**Tabella 40**), relativi alla corrente RICH-SOLV_1 e RICH-SOLV_2.

Tabella 40. Caratteristiche delle correnti RICH-SOLV_1 e RICH-SOLV_2.

Proprietà	Unità di misura	RICH-SOLV_1	RICH-SOLV_2
Densità	kg/m ³	930.15	936.57
Portata	m ³ /s	0.21	0.21
DN	in	22	20
v_{sl}	m/s	0.93	1.10
v_{sg}	m/s	3.46	13.24
ρv^2	kg/m s ²	3369.40	6833.77
ρv^3	kg/s ³	11661.08	90513.57
L	m	50	50
ΔP	bar	3.20 E-05	0.008

Per ciò che riguarda le caratteristiche della corrente RICH-SOLV_1, l'osservazione primaria che si può fare è che, nonostante la portata sia rimasta pressoché pari a quella della corrente RICH-SOLVENT/2, il diametro nominale assegnato a questa tubazione è senza dubbio maggiore. Questo è dovuto proprio al fatto che a seguito della valvola si crea un flusso bifasico, motivo per cui per evitare lo *slug-flow* è stato necessario aumentare il diametro della tubazione.

D'altra parte, i valori relativi agli altri parametri risultano essere ampiamente all'interno delle soglie consentite e menzionate poc'anzi.

Osservando invece il valore del diametro nominale assegnato alla tubazione della corrente RICH-SOLVENT_2 si nota che esso risulta minore al precedente. In questo caso si è infatti optato per un approccio diverso, finalizzato all'ottimizzazione dei costi: si è scelto cioè un DN tale da garantire il rispetto di tutte le soglie, quali ρv^2 , ρv^3 e perdite di carico, ma non in grado di evitare la condizione fluidodinamica critica. Il motivo di ciò risiede nel fatto che si è tenuto conto della presenza del separatore adiabatico F-2, all'interno di cui è stato previsto l'inserimento dello *slug-catcher*. Esso sarà in grado di ammortizzare la condizione fluidodinamica dello *slug-flow* prima dell'ingresso allo *stripper*, consentendo così di utilizzare tubazioni più piccole e di costo minore nel tratto precedente al *flash* F-2.

Chiarita l'ottimizzazione utilizzata per il tratto più critico, è possibile proseguire con le correnti a seguito del separatore adiabatico, le quali ritornano ad essere caratterizzate da un flusso monofasico. In particolare, quella di testa sarà esclusivamente in fase gassosa, mentre quella di coda che entrerà in colonna sarà liquida. I risultati sono riportati in **Tabella 41**.

Tabella 41. Risultati del dimensionamento delle correnti TOP-FLASH e BOTT-FLASH.

Proprietà	Unità di misura	TOP-FLASH	BOTT-FLASH
Densità	kg/m ³	2.12	936.57
Portata	m ³ /s	5.05	0.42
DN	in	16	16
v	m/s	41.52	3.45
ρv^2	kg/m s ²	3670.28	11172.47
ρv^3	kg/s ³	152406.18	38588.04
L	m	50	50
ΔP	bar	7.41 E-5	0.0005

Come si poteva immaginare, la densità della corrente TOP-FLASH risulta di gran lunga minore rispetto alle precedenti e ciò è dovuto al fatto che è costituita da solo gas. D'altro canto, per lo stesso motivo, si osserva che la velocità risulta di gran lunga maggiore, raggiungendo il valore di 41 m/s: questo ha un impatto diretto su ρv^2 e ρv^3 , i cui valori aumentano repentinamente pur mantenendosi al di sotto delle soglie stabilite.

Per quanto riguarda invece la corrente BOTT-FLASH, i risultati ottenuti risultano essere tutti nella norma, nonché tipici di una corrente costituita esclusivamente da liquido.

Le ultime tubazioni che si intendono analizzare sono infine quelle della linea di coda dello *stripper*, dove è posizionata la pompa P-2. Il motivo di tale analisi non risiede nel fatto che questi possano essere tratti critici, quanto più nella necessità di determinare la lunghezza, il diametro nominale e le perdite di carico al fine di dimensionare successivamente la pompa posta in linea. I risultati sono mostrati di seguito (**Tabella 42**):

Tabella 42. Risultati del dimensionamento delle correnti LEAN-SOLV e LEAN-SOLV_1.

Proprietà	Unità di misura	LEAN-SOLV	LEAN-SOLV_1
Densità	kg/m ³	976.52	975.57
Portata	m ³ /s	1.37	0.37
DN	in	22	18
v	m/s	1.62	2.34
ρv^2	kg/m s ²	2564.69	5769.10
ρv^3	kg/s ³	4156.35	14029.164
L	m	50	200
ΔP	bar	0.0001	0.001

I valori dei diametri nominali sono stati scelti in modo da ottimizzare l'NPSH della pompa, mentre gli altri parametri, come si può notare, risultano rientrare tutti nelle soglie prestabilite.

Si può dunque procedere al calcolo dei costi legati alle tubazioni. Essi hanno tenuto conto: del diametro nominale DN, della lunghezza e del prezzo al metro per il materiale, il montaggio e la coibentazione. I valori utilizzati sono stati forniti dall'azienda sulla base di piani economici studiati per altri progetti ed i risultati ottenuti sono mostrati in **Tabella 43**.

Tabella 43. Costi legati alle tubazioni.

DN [inch]	Lunghezza	Materiale	Montaggio	Coibentazione	Costo	Costo totale
in	m	€/m	€/m	€/m	€	€
22	50	300	334	244	43900	394500
16	50	150	273	205	31400	
16	50	150	273	205	31400	
22	50	300	334	244	43900	
22	50	300	334	244	43900	
20	50	215	295	234	37200	
20	50	215	295	234	37200	
16	200	150	273	205	125600	

3.4.4 Valvola V-1

Sebbene la valvola V-1 non sia tenuta in conto in modo diretto nel calcolo del *Capex*, per motivi di completezza si è reputato utile riportare i risultati del dimensionamento effettuato, il cui scopo è stato quello di determinare il coefficiente di flusso.

Come già detto, la procedura ha previsto:

- una prima fase durante in cui sono state calcolate le perdite di carico a monte e a valle della valvola, e di conseguenza le perdite di carico a cavallo di essa;
- una seconda fase durante cui è stato calcolato il fattore F_L, F_F e p_v ;
- una terza fase di verifica dell'effettiva presenza della condizione di *choked-flow*;
- una quarta fase finalizzata al calcolo del coefficiente di flusso.

I risultati sono riportati di seguito (**Tabella 44**).

Tabella 44. Dimensionamento valvola V-1.

DIMENSIONAMENTO VALVOLA		
Pressione a monte della valvola	Pa	2002832
Pressione a valle della valvola	Pa	249071.5
Perdite di carico a cavallo della valvola	Pa	1753760
γ	-	1.3
F_L	-	1.388
Pressione di vena contracta	Pa	1093000.83
Pressione di vapore	Pa	2007028.99
Pressione critica	Pa	14196871.5
F_F	-	0.86
w	kg/h	728193.5
N_6	-	2.73
C_v	-	381.043

Per quanto riguarda la presenza di *choked-flow* si verifica facilmente che l'esito risulta positivo, infatti:

$$\Delta p \geq F_L^2 (p_1 - F_F p_v)$$

cioè:

$$1753760 > 533525$$

motivo per cui il resto del dimensionamento è stato effettuato facendo affidamento alla procedura prevista per la casistica di riferimento.

Per quanto riguarda invece il coefficiente di flusso, si ottiene un valore pari a circa 381, a seguito di cui sarà poi possibile scegliere la misura della valvola più adatta all'impianto, che garantirà efficienza e sicurezza.

3.4.5 Pompa P-2

Per quanto concerne la pompa, valgono essenzialmente le stesse considerazioni preliminari riportate per la valvola, ossia che ai fini del calcolo del *Capex* il dimensionamento di tale elemento non risulta rilevante. Il motivo risiede nel fatto che, come si vedrà, la procedura utilizzata per stabilire il costo non richiede che siano noti l’NPSH o la potenza della pompa, quanto piuttosto la portata che deve gestire e la pressione cui deve lavorare. Tuttavia, per completezza, sono stati anche qui riportati i risultati ottenuti, che risultano di fondamentale importanza per la scelta della pompa nelle fasi successive di progetto (**Tabella 45**).

Tabella 45. NPSH e potenza della pompa P-2.

DIMENSIONAMENTO POMPA					
Suction pressure	m	15.68	Total differential head	m	269.9
Liq-vapor pressure	m	16.29	Flowrate	kg/h	1315974
Total pressure drop	m	0.56	Efficiency	-	0.6
Tot. Suction head at minimum column level	m	5.25	Power	kW	1611
NPSH	m	3.6			

dove l’NPSH rappresenta la prevalenza netta di aspirazione, a seguito di cui sarà possibile contattare le aziende di produzione e stabilire l’NPSH richiesto. Per quanto riguarda la potenza, invece, si osserva che il valore ottenuto non si discosta molto da quello riscontrato da PRO II (pari a 1543 kW).

Per quanto riguarda l’aspetto economico, come già menzionato al paragrafo 2.18.1, il calcolo del costo della pompa è stato effettuato mediante una procedura grafica. Sulle ascisse si determina il fattore di capacità, calcolato come il prodotto della portata in gpm e della pressione (lb/in); dalle ordinate si estrapola invece il costo in dollari a partire da curve parametrizzate che dipendono dalla tipologia di pompa scelta. I risultati sono riportati di seguito (**Tabella 46**) :

Tabella 46. Costo pompa P-2.

COSTO POMPA		
Portata	kg/hr	1315975.41
Densità	kg/m ³	976.52
Portata volumetrica	m ³ /hr	1347.61
Portata	gpm	5933.36
Pressione	kg/cm ²	30
Pressione	lb/in ²	426.69
Capacity factor	gpm * lb/in ²	2531760.70
Costo	\$	200000
Costo attualizzato	\$	545837
Costo attualizzato	€	485795

Infine, si è voluto tenere conto di uno *spare*, cioè della presenza di una pompa addizionale che possa entrare in funzione nel caso di eventuali guasti o semplice manutenzione della prima. Per questo motivo, il costo di una singola pompa è stato raddoppiato ed il valore finale sarà quello riportato in **Tabella 47**:

Tabella 47. Costo per due pompe considerando lo *spare*.

Costo x2	€ 971590
-----------------	----------

3.4.6 Compressori

La fase di compressione dell'anidride carbonica ha richiesto l'utilizzo di un totale di sei compressori, tre per la liquefazione della CO₂ e altri tre per la liquefazione dell'ammoniaca utilizzata come refrigerante del ciclo frigorifero. I risultati dei consumi energetici annessi sono già stati mostrati nella **Tabella 24** e nella **Tabella 25** e hanno costituito la base per il calcolo dei costi economici. La procedura adottata è stata nuovamente di tipo grafico: essa ha richiesto come dato di *input* la potenza (ascissa del diagramma) e ha fornito come dato di *output* il costo in dollari del singolo compressore (ordinata del diagramma). I risultati sono riportati nella **Tabella 48**.

Tabella 48. Costo singoli compressori.

Compressore	Actual work	Potenza	Costo	Costo attualizzato
	kW	hp	\$	\$
C1	2874.057	3907.625	1300000	3085167
C2	2909.314	3955.561	1300000	3085167
C3	2560.602	3481.446	1000000	2373205
C4	2192.184	2980.537	900000	2135885
C5	2176.358	2959.020	900000	2135885
C6	2018.687	2744.648	900000	2135885

I costi totali relativi alle due sezioni di compressione, ovvero quella della CO₂ (C1, C2, C3) e quella dell'ammoniaca (C4, C5, C6), sono invece mostrati in **Tabella 49**.

Tabella 49. Costi totali dei compressori.

Costo attualizzato compressori per la CO₂	€ 7603749
Costo attualizzato compressori per la NH₃	€ 5702812

3.4.7 Calcolo del Capex

Nei paragrafi precedenti sono stati esposti i risultati dei costi economici delle apparecchiature più gravose presenti nell'impianto. Tale sezione avrà pertanto l'obiettivo di determinare il costo totale del *Capex*, il quale sarà determinato:

- dalla quota parte dovuta all'unità di *Acid Gas Removing*;
- dalla quota derivante dall'unità di compressione della CO₂ e liquefazione dell'NH₃;
- dalla quota associata all'unità di purificazione;
- dalla quota relativa allo *shipping*.

▪ **Sezione di Acid Gas Removing**

Per quanto riguarda la sezione di *Acid Gas Removing*, sono state prese in considerazione le apparecchiature esposte fino ad ora, ovvero le due colonne, la pompa P-2, le tubazioni e lo scambiatore di calore HX-1. Ad esse sono poi state aggiunte altre due voci: quella relativa al costo della DEA e quella relativa ad un'ulteriore scambiatore.

Per quanto riguarda la prima, essa fa riferimento alla di-etanolammina utilizzata come solvente all'interno del processo. Il suo costo è stato stabilito in funzione dei kg necessari e del prezzo di mercato, stimato intorno a 6.5 €/kg. I risultati sono pertanto mostrati in **Tabella 50**.

Tabella 50. Costo DEA.

Quantità DEA	Prezzo DEA	Costo DEA
kg	€/kg	€
120142.357	6.5	780925

Per quanto concerne invece il secondo scambiatore, la scelta è legata alla volontà di attuare un'ulteriore ottimizzazione, che consiste nel prelevare dallo *stripper* parte del liquido e nel preriscaldarlo mediante l'alimentazione di *flue gas* ad alta temperatura. In questo modo si ottengono contemporaneamente due vantaggi:

- da una parte l'*air-cooler* AC-1 richiederà una minore portata termica, in quanto la corrente di fumi di combustione arriverà più fredda e quindi il ΔT da soddisfare sarà più basso;
- dall'altra, il ribollitore della colonna di desorbimento richiederà una portata termica decisamente inferiore, passando da $73 \cdot 10^6$ kcal/h al valore di $56.33 \cdot 10^6$ kcal/h.

Pertanto, effettuando un'analisi costi-benefici l'evidenza è stata che, sebbene tale scelta comporti un aumento del *Capex*, l'*Opex* si riduce notevolmente. Come stima cautelativa del costo dello scambiatore è stata considerata la stessa cifra ottenuta per l'HX-1.

A questo punto è possibile proseguire con il calcolo del *Capex* per la sezione AGR, il cui risultato è mostrato in **Tabella 51**.

Tabella 51. Capex per la sezione AGR.

Voce	Costo (€)
Assorbitore	680565
Riempimento assorbitore	2267758
Stripper	131458
Riempimento <i>stripper</i>	485787
Pompa P-2	971590
Tubazioni	394500
Scambiatori	190093
Totale	5071061

Tuttavia, questo non è sufficiente, perché da letteratura [39] il calcolo rigoroso deve essere effettuato aggiungendo al risultato appena trovato il costo dato dalle voci mostrate in **Tabella 52**,

ognuna delle quali contribuirà in una certa percentuale. Ad esse dovrà poi essere aggiunto solo il costo della DEA precedentemente menzionato.

Tabella 52. Voci aggiuntive per il calcolo del Capex.

<i>Purchased equipment</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ricambi, ▪ apparecchiature non installate, ▪ Equipaggiamento in eccedenza, forniture e indennità di equipaggiamento, ▪ Indennità per il costo dell'inflazione, ▪ Spese di trasporto, ▪ Tasse, assicurazioni, dazi. 	23%
<i>Purchased-equipment installation</i>	- Installazione delle apparecchiature, - Supporti strutturali, isolamento, e pittura.	8.3%
<i>Instrumentation (installed)</i>	Acquisto, installazione, calibrazione, e collegamento computer.	6.4%
<i>Piping (installed)</i>	Materiali per le tubazioni di processo, ganci per tubi, raccordi, valvole, tubazioni isolanti, attrezzature varie.	7.3%
<i>Electrical (installed)</i>	Apparecchiature elettriche, controllo cablaggio, pannelli, materiale elettrico e manodopera.	4.6%
<i>Buildings (including services)</i>	Sotto e sopra-strutture, scale, montacarichi, ascensori, edifici ausiliari, manutenzione degli edifici, intercomunicazione e sicurezza.	4.6%
<i>Yard improvements</i>	Bonifica di siti, livellamento strade, manutenzione ferrovie, recinzioni, parcheggi, pontili, etc.	1.8%
<i>Service facilities (installed)</i>	Utenze, Impianti, attrezzature non di processo, attrezzature per lo stoccaggio e la movimentazione di materie prime.	13.8%
<i>Land</i>	Tasse e costi di proprietà.	0.9%
<i>Engineering and supervision</i>	Costi di ingegneria: amministrativi, di processo, progettazione, ispezione etc.	9.2%
<i>Construction expense</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Costruzione, esercizio, e manutenzione di strutture, ▪ Strumenti e attrezzature per la costruzione, ▪ Direzione lavori e contabilità, ▪ Personale di magazzino, ▪ Permessi, prove su campo, licenze speciali, ▪ Tasse, assicurazioni, interessi. 	11%
<i>Contractor's fee</i>	[-]	1.8%
<i>Contingency</i>	[-]	7.3%

A fronte di quanto mostrato, il Capex finale per la sezione AGR risulta essere quello indicato in **Tabella 53**. Il *purchased equipment* corrisponde al costo primario precedentemente calcolato, mentre tutte le altre voci saranno determinate secondo un principio di proporzione.

Tabella 53. Capex finale AGR.

Capex AGR	Costo primario		5121752
	<i>Purchased equipment</i>	23	5121752
	<i>Purchased-equipment installation</i>	8.3	1848284
	<i>Instrumentation (installed)</i>	6.4	1425183
	<i>Piping (installed)</i>	7.3	1625599
	<i>Electrical (installed)</i>	4.6	1024350
	<i>Buildings (including services)</i>	4.6	1024350
	<i>Yard improvements</i>	1.8	400832
	<i>Service facilities (installed)</i>	13.8	3073051
	<i>Land</i>	0.9	200416
	<i>Engineering and supervision</i>	9.2	2048700
	<i>ConstruCtion expense</i>	11	2449533
	<i>Contractor's fee</i>	1.8	400832
	<i>Contingency</i>	7.3	1625599
	Costo Dea	-	780925
	TOTALE	€	23049413

▪ **Compressione CO₂ e liquefazione NH₃**

Per ciò che riguarda la fase di compressione e liquefazione il calcolo del *Capex* risulta più semplice, in quanto è dato semplicemente dalla somma dei costi dei singoli compressori. I risultati sono riportati in **Tabella 54**.

Tabella 54. Costi per la compressione e la liquefazione.

Compressione		Liquefazione	
C1	3085167	C4	2135885
C2	3085167	C5	2135885
C3	2373205	C6	2135885
Totale	7603749	Totale	5702812
Totale + 30% [€]	9884874	Totale + 40% [€]	7983937

Come si nota, i costi dei compressori C1 e C2 sono uguali: ciò è dovuto al fatto che in principio i kW consumati erano molto simili, motivo per cui il costo estrapolato dal grafico è stato pressoché identico. In modo analogo, lo stesso ragionamento vale per i compressori C4, C5 e C6. Infine, ai costi ottenuti sono stati aggiunti dei margini del 30% e del 40% in funzione cautelativa.

▪ **Unità di purificazione**

Per quanto riguarda l'unità di purificazione, non essendo stata investigata nel dettaglio, il costo è stato stimato sulla base di dati forniti dall'azienda. Il risultato è il seguente:

Tabella 55. Costo per l'unità di purificazione.

Costo unità di purificazione	€	15000000
-------------------------------------	---	-----------------

- **Shipping**

L'ultima sezione da considerare è infine quella di *shipping*, i cui costi sono standardizzati dal polo produttivo dell'azienda. Essi terranno conto dello stoccaggio, dei trasporti attraverso i tre siti (sud, IGCC e nord), della stazione di carico della nave e di eventuali *up-grade* elettrici. I risultati sono mostrati di seguito (**Tabella 56**):

Tabella 56. Costi dello shipping.

SHIPPING	k€
Six additional spherical storage in north site :	9000
One 10" pipeline from IGCC to north storage	3574
Excavation costs:	5000
Two boil off system + spare	5000
Two transfer pump (200 m ³ /h) one + spare: (from South to North)	380
Two shipping pump (1000 m ³ /h) :	900
One ship loading station (loading arms and valves)	2000
Electrical substation upgrade	2000
DCS/ESD upgrade	500
Totale	28354
Totale +40%	39696

- **Capex totale**

A questo punto è possibile determinare il Capex totale, che risulta semplicemente dato dalla somma dei quattro contributi esposti fin ora. Il risultato è mostrato in **Tabella 57**:

Tabella 57. Capex Totale.

AGR	€	23049413
Compressione	€	9884874.241
Liquefazione	€	7983936.887
Purificazione	€	15000000
Shipping	€	39695.6 · 10 ³
Capex totale	k€	95393

3.4.8 Calcolo dell'Opex

Nel paragrafo precedente l'obiettivo è stato quello di determinare il *Capex*, cioè la spesa in conto capitale; adesso, si vuole invece stabilire l'*Opex*, cioè le spese operative. Anche in questo caso la procedura seguita ha previsto l'analisi delle fasi principali del processo CCS, cioè:

- sezione AGR;
- compressione e liquefazione;
- purificazione;
- *shipping*
- trasferimento dell'anidride carbonica tramite nave e costi per *l'offshore*

▪ **Acid Gas Removing**

Per quanto riguarda la sezione di *Acid Gas Removing*, sono stati essenzialmente considerati due contributi, ovvero quello dei consumi delle pompe e quello dei consumi al ribollitore dello *stripper*.

Relativamente alle pompe P-1 e P-2, sapendo la richiesta energetica e assumendo il prezzo dell'energia elettrica pari a 55 €/MW è stato possibile stabilire i costi, i cui risultati sono mostrati in **Tabella 58** :

Tabella 58. Opex per le pompe.

Pompe		
P1	MW	1.611
P2	MW	0.019
Energia Elettrica	€/MW	55
Totale	k€	762.073

In merito al ribollitore, invece, i costi sono stati determinati tenendo in considerazione la portata termica da dover soddisfare, il calore latente del vapore e il suo prezzo in €/ton. I risultati sono riportati in **Tabella 59**:

Tabella 59. Opex per il ribollitore.

Ribollitore		
Portata termica	kcal/h	56.3309 · 10 ⁶
Prezzo vapore	€/ton	25
Calore latente λ	kcal/kg	515
Totale	K€	23243

▪ **Compressione e liquefazione**

Per ciò che concerne le fasi di compressione e liquefazione, i costi sono stati stabiliti a partire dai consumi energetici già menzionati precedentemente e dal prezzo dell'energia elettrica (ipotizzata sempre pari a 55 €/MW).

Considerando poi un'operatività annua di 8500 ore, i risultati sono quelli mostrati in **Tabella 60**.

Tabella 60. Opex per compressione e liquefazione.

Compressione			Liquefazione		
C1	kW	2874.057	C4	kW	2192.184
C2	kW	2909.314	C5	kW	2176.358
C3	kW	2560.6025	C6	kW	2018.687
Energia elettrica	€/MW	55	Energia elettrica	€/MW	55
Totale	k€	3901	Totale	€	2986

- **Unità di purificazione**

Anche in questo caso per l'unità di purificazione la stima dei costi è stata effettuata sulla base di dati forniti dall'azienda. Il risultato è il seguente (**Tabella 61**):

Tabella 61. Opex per la purificazione.

Costo unità di purificazione	k€	500
-------------------------------------	----	-----

- **Shipping**

In merito alla sezione di *shipping*, al fine di stabilire l'*Opex* è necessario conoscere in prima analisi i consumi energetici delle apparecchiature coinvolte. Essi sono stabiliti dall'azienda e hanno consentito di determinare il costo risultante (**Tabella 62**):

Tabella 62. Opex per lo shipping.

Shipping		
Two transfer pumps	MW	0.2
Two shipping pumps	MW	1
Boil off refrigeration	MW	5
Air cooler	MW	0.15
Energia Elettrica	€/MW	55
Totale	k€	2969

- **Trasferimento dell'anidride carbonica tramite nave e costi per l'offshore**

L'ultima voce da considerare per la determinazione dell'*Opex* finale è quella relativa al trasferimento dell'anidride carbonica e alla sua immissione sottoterra. Secondo una stima dell'azienda, il prezzo dovrebbe essere di circa 40 €/ton, che dovrà poi essere moltiplicato per il numero di ore operative (8500) e per le tonnellate di CO₂ ottenuta. Il risultato è mostrato in **Tabella 63**:

Tabella 63. Opex per trasporto e offshore.

Trasporto + offshore		
Prezzo trasporto + offshore	€/ton	40
Quantità CO ₂	ton	104.5
Totale	k€	35530

- **Opex totale**

A questo punto è possibile determinare l'*Opex* totale, che risulta semplicemente dato dalla somma dei contributi esposti fin ora. Il risultato è mostrato in **Tabella 64**.

Tabella 64. *Opex totale.*

Pompe	k€	762
Ribollitore	k€	23243
Compressione	k€	3901
Liquefazione	k€	2986
Purificazione	k€	500
Shipping	k€	2969
Trasporto + offshore	k€	35530
Opex totale	k€	69891

3.4.9 Revenue

Le *revenue* non sono altro che i ricavi ottenuti dall'azienda, che in questo caso coincidono con il capitale risparmiato dall'emissione in atmosfera dell'anidride carbonica. Pertanto, al fine di poterli stabilire è necessario sapere la quantità di CO₂ catturata e il prezzo legato alla sua ipotetica emissione. I risultati sono mostrati in **Tabella 65**

Tabella 65. *Revenue.*

Revenue		
Prezzo CO ₂	€/ton	115
Quantità CO ₂	ton/h	104.5
Totale	k€	102149

dove il prezzo dell'anidride carbonica è stato stimato sulla base di una media dei valori cui essa potrà arrivare tra il 2023 e il 2033.

3.4.10 Internal Rate of Return (IRR)

A valle della determinazione del *Capex*, dell'*Opex* e delle *revenue* è possibile calcolare l'*Internal Rate of Return*. Esso indica il Tasso Interno di Rendimento (TIR), cioè una misura dei rendimenti di un'attività economica su base annuale. In questo caso, il calcolo è stato effettuato sulla base di un piano economico distribuito su dieci anni, in cui i primi tre sono stati associati alle operazioni EPC (*Engineering, Procurement and Construction*).

Dal quarto in poi sono stati invece considerati i costi dovuti alla manutenzione, l'*Opex*, le *revenue* e il *Net flux*, cioè il flusso di cassa netto che tiene conto del capitale speso e di quello guadagnato.

Il risultato di tale calcolo è riportato in **Tabella 66**. Come si vede, si ottiene un IRR pari al 24%, indice del fatto che il progetto in questione risulta realizzabile anche da un punto di vista economico. Se non fosse stata attuata l'ottimizzazione dello scambiatore di calore addizionale, il suo valore sarebbe sceso al 21%, motivo per cui la scelta può essere certamente considerata vantaggiosa.

Tabella 66. Calcolo dell'IRR.

	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033
E	9561										
P		28684									
C			57368								
Manut.				956	956	956	956	956	956	956	956
Opex				69891	69891	69891	69891	69891	69891	69891	69891
Ricavi				102148	102149	102149	102149	102149	102149	102149	102149
Net flux	9561	28684	57368	-31302	-31302	-31302	-31302	-31302	-31302	-31302	-31302
IRR	24%										

4 Conclusioni

Il lavoro di Tesi qui presentato ha avuto come obiettivo primario lo studio di una possibile soluzione per la riduzione dell'impatto ambientale derivante dall'uso di combustibili fossili. Nello specifico, in accordo con l'azienda ISAB-Lukoil, il *focus* è stato investigare una particolare tipologia di processo definita "*Carbon Capture and Storage*", che consente di rimuovere l'anidride carbonica a partire da una fonte di emissione puntuale.

Nel caso in esame, il sistema CCS investigato si è composto essenzialmente di quattro fasi:

- la cattura dell'anidride carbonica a partire da una sorgente di *flue gas* tramite un processo di assorbimento;
- la rigenerazione del solvente utilizzato;
- la compressione dell'anidride carbonica;
- il suo trasporto tramite navi ed infine lo stoccaggio geologico.

Alla luce di quanto detto, la fase preliminare di tale progetto è stata la determinazione delle condizioni in ingresso al processo. È stata stabilita una portata di 600000 kg/h di *flue gas*, la cui composizione ha visto la presenza di una percentuale di CO₂ pari al 12%. Il resto dell'alimentazione è risultato essenzialmente costituito da acqua, azoto e ossigeno in percentuali rispettivamente pari al 15%, 65% e 8%. Successivamente è stato invece indagato il solvente più adatto per il processo di cattura ad assorbimento, che si è identificato essere una soluzione di di-etanolamina e acqua in proporzione 40-60.

Una volta stabilita la composizione e la tipologia di meccanismo per la cattura della CO₂ è stato analizzato il *Process Flow Diagram* di un processo di base già investigato dall'azienda: esso comprende una colonna di assorbimento e uno *stripper*, per i quali le condizioni operative (portate, temperature e pressioni) risultavano già fissate da precedenti studi. L'implementazione di tale schema di processo su PRO II ha poi consentito di determinare e capire i meccanismi utili a raggiungere la convergenza della simulazione, nonché stabilire i parametri di *input* imprescindibili per la buona riuscita del processo. È stata infatti fissata la pressione della prima colonna di assorbimento pari a 20.4 kg/cm² e una temperatura dello *stripper* non inferiore a 85°C.

A valle della convergenza di questa prima simulazione si è dunque potuto proseguire con quella di interesse, il cui schema di base è risultato essere essenzialmente costituito dalla colonna di assorbimento e dallo *stripper*. Da questo studio sono emerse delle criticità, le quali hanno confluato nella ricerca di una serie di ottimizzazioni finalizzate sia al recupero termico, che al recupero di risorse. Sinteticamente, esse si sono identificate in:

- Un preraffreddamento dell'alimentazione, attuato prelevando parte di liquido presente all'interno dello *stripper*. Questo ha consentito di raggiungere contemporaneamente due obiettivi: da una parte, pre-raffreddare l'alimentazione così da favorire il processo di assorbimento e ridurre i consumi energetici in corrispondenza dell'AC-1; dall'altra, riscaldare parte del liquido in colonna così da abbassare la portata termica necessaria al ribollitore. Si è infatti registrato un abbassamento di tale portata da $73 \cdot 10^6$ kcal/h al valore di $56.33 \cdot 10^6$ kcal/h.
- Uno scambiatore di calore intermedio tra la colonna di assorbimento e di *stripping*, così da effettuare un ulteriore recupero termico, attuato utilizzando la corrente di solvente rigenerata a più alta temperatura.

- Un separatore adiabatico in testa allo *stripper* per poter recuperare l'acqua persa e ridurre così il *make-up* successivo.
- Una diversa configurazione all'uscita della colonna di desorbimento per evitare il problema dello *slug-flow*.

Definito quindi il *layout* definitivo per la sezione AGR (*Acid Gas Removing*), è stato possibile procedere con la terza ed ultima simulazione, ovvero quella riguardante la sezione di purificazione, la sezione di compressione della CO₂ e quella di liquefazione dell'ammoniaca.

Per quanto riguarda l'unità di purificazione sono state ottenute circa 104.5 ton/h di anidride carbonica, fissando un *recovery* del 95% e una purezza praticamente pari al 100%. Invece, in merito alla fase di compressione e liquefazione, si è reso necessario l'utilizzo di sei compressori e diversi *air-cooler*: in questo modo è stato possibile aumentare la pressione e ridurre i volumi in gioco pur tenendo sotto controllo la temperatura. Al termine del processo è stata registrata una portata volumetrica di anidride carbonica appena pari a 127 m³/h, a fronte dei 53220 m³/h iniziali. In questo modo i volumi coinvolti si sono ridotti notevolmente ed è stato possibile agevolare i processi di trasporto.

Terminata la fase del progetto di Tesi da investigare tramite PRO II, si è proseguito con la valutazione economica del progetto. Essa ha previsto inizialmente una procedura di dimensionamento:

- delle due colonne di assorbimento e rigenerazione, volto a determinare diametro e altezza del riempimento;
- dello scambiatore di calore per il recupero termico, finalizzato a stabilire l'area di scambio;
- delle tubazioni critiche;
- della valvola di laminazione della sezione AGR, così da stabilire il coefficiente di flusso C_V ;
- della pompa per il trasporto del solvente rigenerato alla colonna di assorbimento, così da determinare la potenza della pompa e l'NPSH disponibile.

Dai risultati ottenuti da tali dimensionamenti, nonché da quelli ottenuti dal simulatore di processo, è stato pertanto possibile calcolare il *Capex* e l'*Opex* dell'impianto: il primo è risultato essere circa 96000 k€, mentre il secondo circa 70000 k€.

Per completare il calcolo, si è reso infine necessario calcolare le *revenue*: esse sono state stabilite in funzione del prezzo dell'anidride carbonica per tonnellata, che è stato fissato a 115 €/ton, e in funzione della quantità di CO₂ ottenuta. Essendo che dall'impianto è stata rilevata una portata pari a 104.5 ton, i ricavi registrati sono stati di circa 102148 k€.

A questo punto è stato possibile calcolare l'*Internal Rate of Return*, cioè l'indice che permette di stabilire la fattibilità del processo: il valore ottenuto è stato del 24%, risultato che può essere ritenuto certamente positivo. La conclusione che si può trarre, dunque, è che tale processo di cattura può essere identificato come una soluzione valida per dare avvio ad un'era industriale improntata verso un'ottica *zero emission*. Tale considerazione risulta ancor più valida se si tengono in conto le analisi di mercato, le quali mostrano inequivocabilmente il repentino aumento del prezzo dell'anidride carbonica. Ad oggi, esso risulta infatti l'unico disincentivo alle emissioni di CO₂, i cui valori hanno ormai superato largamente le soglie tollerate dal nostro ecosistema.

5 Bibliografia

- [1] P. Bains, P. Psarras, and J. Wilcox, “CO₂ capture from the industry sector,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 63, pp. 146–172, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.pecs.2017.07.001.
- [2] H. Schobert, *Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels*. Cambridge: Cambridge University Press, 2013. doi: 10.1017/CBO9780511844188.
- [3] B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, and L. Meyer, “IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage,” Cambridge, UK and New York, USA., 2005.
- [4] F. Zarlenga, G. Girardi, P. Deiana, A. Calabrò, and Giammartini Stefano, “Tecnologie per la cattura e lo stoccaggio della CO₂,” Roma, 2008. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/265628743>
- [5] Duc Sy Dao, “Carbon dioxide capture technologies,” *International Journal of ChemTech Research*, pp. 539–546, 2016.
- [6] J. Gibbins and H. Chalmers, “Chapter 2. Fossil Power Generation with Carbon Capture and Storage (CCS): Policy Development for Technology Deployment,” in *Carbon Capture*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, pp. 41–64. doi: 10.1039/9781847559715-00041.
- [7] Z. Zhang, T. N. G. Borhani, and M. H. El-Naas, “Carbon Capture,” in *Exergetic, Energetic and Environmental Dimensions*, Elsevier, 2018, pp. 997–1016. doi: 10.1016/B978-0-12-813734-5.00056-1.
- [8] J. Davison and K. Thambimuthu, “An overview of technologies and costs of carbon dioxide capture in power generation,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, vol. 223, no. 3, pp. 201–212, May 2009, doi: 10.1243/09576509JPE625.
- [9] G. Cali, F. Tedde, D. Marotto, P. Deiana, C. Bassano, and M. Subrizi, “Cattura della CO₂ in pre e post-combustione: attività in impianto,” 2016. [Online]. Available: https://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/adp-mise-enea-2015-2017/combustibili-fossili-e-ccs/rds_par2015-240.pdf
- [10] S. Topham *et al.*, “Carbon Dioxide,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014, pp. 1–43. doi: 10.1002/14356007.a05_165.pub2.
- [11] T. F. Wall, “Combustion processes for carbon capture,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, no. 1, pp. 31–47, 2007, doi: 10.1016/j.proci.2006.08.123.
- [12] M. Songolzadeh, M. Soleimani, M. Takht Ravanchi, and R. Songolzadeh, “Carbon Dioxide Separation from Flue Gases: A Technological Review Emphasizing Reduction in Greenhouse Gas Emissions,” *The Scientific World Journal*, vol. 2014, pp. 1–34, 2014, doi: 10.1155/2014/828131.
- [13] D. Y. C. Leung, G. Caramanna, and M. M. Maroto-Valer, “An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 39, pp. 426–443, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.093.
- [14] B. J. P. Buhre, L. K. Elliott, C. D. Sheng, R. P. Gupta, and T. F. Wall, “Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 31, no. 4, pp. 283–307, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.pecs.2005.07.001.
- [15] A. A. Olajire, “CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review,” *Energy*, vol. 35, no. 6, pp. 2610–2628, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.energy.2010.02.030.

- [16] J. S. Rhodes and D. W. Keith, "Engineering economic analysis of biomass IGCC with carbon capture and storage," *Biomass and Bioenergy*, vol. 29, no. 6, pp. 440–450, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.biombioe.2005.06.007.
- [17] T. L. P. Dantas, A. E., and R. F. P. M. Moreir, "Separation of Carbon Dioxide from Flue Gas Using Adsorption on Porous Solids," in *Greenhouse Gases - Capturing, Utilization and Reduction*, InTech, 2012. doi: 10.5772/31917.
- [18] R. Czarnota, E. Knapik, P. Wojnarowski, D. Janiga, and J. Stopa, "Carbon dioxide separation technologies," *Archives of Mining Sciences*, vol. 64, no. 3, pp. 487–498, 2019, doi: 10.24425/ams.2019.129364.
- [19] H. Yang *et al.*, "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 20, no. 1, pp. 14–27, Jan. 2008, doi: 10.1016/S1001-0742(08)60002-9.
- [20] E. Loria, G. Cali, C. Frau, and P. Miraglia, "Sperimentazione di sistemi di cattura post-combustione," 2013.
- [21] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, and A. Borgna, "CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends," *Energy Environmental Science*, vol. 4, no. 1, pp. 42–55, 2011, doi: 10.1039/C0EE00064G.
- [22] C. S. Martavaltzi and A. A. Lemonidou, "Development of new CaO based sorbent materials for CO₂ removal at high temperature," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 110, no. 1, pp. 119–127, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.10.006.
- [23] Y.-S. Bae and R. Q. Snurr, "Development and Evaluation of Porous Materials for Carbon Dioxide Separation and Capture," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 49, pp. 11586–11596, Dec. 2011, doi: 10.1002/anie.201101891.
- [24] A. Al-Mamoori, A. Krishnamurthy, A. A. Rownaghi, and F. Rezaei, "Carbon Capture and Utilization Update," *Energy Technology*, vol. 5, no. 6, pp. 834–849, Jun. 2017, doi: 10.1002/ente.201600747.
- [25] R. T. Zimmermann, J. Bremer, and K. Sundmacher, "Optimal catalyst particle design for flexible fixed-bed CO₂ methanation reactors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 387, p. 123704, May 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123704.
- [26] C. H. Lau, P. Li, F. Li, T.-S. Chung, and D. R. Paul, "Reverse-selective polymeric membranes for gas separations," *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 5, pp. 740–766, May 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.09.006.
- [27] E. Favre, "Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture: Challenges and prospects," *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, no. 3, pp. 782–793, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.01.010.
- [28] R. Bounaceur, N. Lape, D. roizard, C. Vallieres, and E. Favre, "Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: A parametric study," *Energy*, vol. 31, no. 14, pp. 2556–2570, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.energy.2005.10.038.
- [29] D. Clodic, A. Bill, F. Casier, R. el Hitti, and M. Younes, "CO₂ capture by anti-sublimation Thermo-economic process evaluation," May 2005.
- [30] M. T. Besong, M. M. Maroto-Valer, and A. J. Finn, "Study of design parameters affecting the performance of CO₂ purification units in oxy-fuel combustion," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 12, pp. 441–449, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.ijggc.2012.11.016.
- [31] A. Viscogliosi, C. Bassano, and P. Deiana, "Analisi e modellazione di impianti di produzione elettrica a carbone equipaggiati con sistemi CCS," 2010. [Online]. Available: https://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/gassificazione-carbone/04-enea-rt-5252-impccs.pdf

- [32] C.-H. Yu, C.-H. Huang, and C.-S. Tan, "A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption," *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 12, no. 5, pp. 745–769, 2012, doi: 10.4209/aaqr.2012.05.0132.
- [33] G. T. Rochelle, "Amine Scrubbing for CO₂ Capture," *Science*, vol. 325, no. 5948, pp. 1652–1654, Sep. 2009, doi: 10.1126/science.1176731.
- [34] D. W. Bailey and P. H. M. Feron, "Post-Combustion Decarbonisation Processes," *Oil & Gas Science and Technology*, vol. 60, no. 3, pp. 461–474, May 2005, doi: 10.2516/ogst:2005028.
- [35] R. Zevenhoven and P. Kilpinen, "Flue gases and fuel gases," in *Control of pollutants in flue gases and fuel gases*, 2nd ed., Espoo/Turku, Finland, 2001, pp. 1–12.
- [36] I. Aouini, A. Ledoux, L. Estel, and S. Mary, "Pilot Plant Studies for CO₂ Capture from Waste Incinerator Flue Gas Using MEA Based Solvent," *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, vol. 69, no. 6, pp. 1091–1104, Apr. 2014, doi: 10.2516/ogst/2013205.
- [37] R. K. Sinnott, *Coulson & Richardson's Chemical Engineering*, 3rd ed., vol. 6. Oxford, 1999.
- [38] J. F. Richardson, J. H. Harker, and J. R. Backhurst, *Coulson and Richardson's Chemical Engineering*, 5th ed., vol. 2. Oxford, 2002.
- [39] J. J. Carberry *et al.*, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 4th ed. 1991.
- [40] Y. Chen, W. Han, and H. Jin, "Investigation of an ammonia-water combined power and cooling system driven by the jacket water and exhaust gas heat of an internal combustion engine," *International Journal of Refrigeration*, vol. 82, pp. 174–188, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2017.06.018.
- [41] L. Riboldi and O. Bolland, "Overview on Pressure Swing Adsorption (PSA) as CO₂ Capture Technology: State-of-the-Art, Limits and Potentials," *Energy Procedia*, vol. 114, pp. 2390–2400, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1385.

6 Ringraziamenti

Mi è stato insegnato che il percorso conta più della meta, vorrei quindi dedicare qualche riga a tutte le persone che hanno deciso di camminare al mio fianco guidandomi verso questo traguardo. A tutti voi, ognuno per ragioni uniche e speciali, esprimo la mia più assoluta gratitudine.

Ringrazio il mio *relatore*, il professor Davide Fissore, che nonostante la distanza ed il periodo sfidante ha reso possibile la stesura di questa Tesi senza mai far mancare il suo sostegno, i suoi preziosi consigli e la sua estrema disponibilità.

Ringrazio anche *l'azienda ISAB-Lukoil*, per avermi dato la possibilità di svolgere il mio lavoro di Tesi in un luogo interessante e dinamico, permettendomi di mettermi in gioco e di fare un'esperienza preziosa per il mio futuro.

Un ringraziamento speciale va inoltre all'*Ing. Baldassarre Sciacca*, co-relatore di questa Tesi e vero e proprio mentore. I confronti, le discussioni, le riflessioni, gli scambi di idee che hanno costellato questi mesi di lavoro e ricerca sono un tesoro che porterò sempre con me. Grazie per aver creduto in me ogni giorno e per il *know-how* messo a disposizione.

Ringrazio poi *Giulia* ed *Enxhi*, con le quali ho condiviso centinaia di ore in facoltà, a lezione, le attese agli appelli, le ansie pre-esame e le serate insieme post-esame. Siete state le mie compagne di chiacchierate interminabili, di risate, di momenti unici, pazzi e stravaganti. Grazie per avermi sempre incoraggiato a non mollare mai e a guardare avanti a testa alta per arrivare fino a questo momento, vi voglio bene.

Un grazie particolare va poi alla mia amica a distanza, *Anna*, con cui ho condiviso questa magistrale un po' oltre le righe, costernata di esaurimenti, stanchezza, ma anche di soddisfazioni. Ce l'abbiamo fatta, e ci abbracceremo finalmente (per la prima volta).

Un ringraziamento unico va poi alla mia *Vale*, la persona più simile a me che conosco, di una sensibilità disarmante e di un altruismo unico. Grazie per avermi sorretta nei momenti più difficili, di aver fatto parte di quelle notti di studio pur non avendo niente da studiare in comune, la tua presenza è stata immensamente preziosa e ti sarò sempre grata.

Vorrei poi ringraziare tutti i miei amici, da quelli che porto nel cuore dall'infanzia a quelli che ho incontrato lungo il mio cammino. Alla mia *Beby, Stefy, Noe, Marti*, sono fiera di voi.

Infine, ringrazio tutta la mia famiglia, mia nonna *Concetta*, mia zia *Franca*, mia cugina *Anto* e mia cugina *Didy*, nonché i "miei" piccolini *Andri* e *Ale*, siete la dolcezza.

Concludo riservando un ringraziamento unico e speciale alle persone che amo.

Cari *mamma e papà*: non so da dove cominciare a ringraziarvi. Potrei iniziare ringraziandovi per avermi sostenuto ogni giorno, per avermi permesso di studiare, di scegliere la mia strada. Potrei ringraziarvi per essere qui oggi, alla mia laurea, e lo faccio, con tutto il cuore, ma sento che è ancora troppo poco. Questa laurea è anche vostra, che avete combattuto e stretto i denti al mio fianco.

Grazie al mio papà, "il mio fan numero 1", che ha seguito la scalata fino in vetta sin dal primo scalino senza mai distogliere lo sguardo. Grazie per tutti gli "In bocca al lupo e, mi raccomando, con gli artigli", per i piccoli granelli di sale in tasca ad ogni esame, per tutte le volte che è venuto a prendermi in aeroporto con gli occhi lucidi dopo mesi di lontananza.

Grazie alla mia mamma, "la mia ragazza magica", la mia migliore amica, la mia più fidata consigliera e il mio punto di riferimento. Sei una roccia, di una forza e caparbieta sconfinata, non smetterò mai di ammirarti. Grazie per tutte le volte in cui, inconsapevolmente, mi hai fatto pensare "Se gli altri ci sono riusciti, perché non dovrei riuscirci anche io?", per avermi sostenuta in ogni difficoltà, per avermi consigliata nelle scelte più difficili, per avermi asciugato le lacrime durante le sconfitte e per avermi sempre spronata a dare il massimo.

Siete la mia grande ricchezza, Vi voglio bene.

Un ringraziamento va poi al mio piccolo ma ormai grande fratello, *Alfonso*, che nonostante sia il mio "piccolino" è un grande uomo. Sappiamo bene che "tu hai preso da mamma", per il carattere più tosto ma anche e soprattutto per la forza sconfinata che hai dimostrato di avere in questi ultimi anni. Anche se non lo sai, mi hai insegnato e incoraggiato tanto: il tuo sentirti orgoglioso di me nei piccoli momenti davanti agli amici, la tua ammirazione nel vedermi 18 ore al giorno seduta su una scrivania, per aver sempre alzato la mia autostima nonostante i momenti di sconforto. Grazie di cuore, vorrei tu fossi fiero della persona che sei almeno un po' di quanto io lo sia di te. Ti voglio un bene immenso.

Infine, vorrei dire grazie ad una persona più che speciale, *Pierpaolo*, il mio ragazzo. Abbiamo affrontato insieme, e allo stesso separatamente, i nostri cammini, passo dopo passo, giorno dopo giorno, superando tutte le difficoltà, festeggiando insieme ogni vittoria e rialzandoci più forti dopo ogni sconfitta. In questi anni ci siamo sempre sostenuti l'un l'altro, ci siamo incoraggiati, ci siamo confrontati e abbiamo fatto tanti sacrifici. Non c'è Norvegia, Germania o Italia che tenga, se due cuori stanno sempre in un solo posto. Grazie per essere stato sempre al mio fianco in ogni momento e per aver creduto in me anche quando, alle volte, io non ci credevo più. Sei ispirazione, ammiro la tua ambizione e ti auguro il meglio che la vita possa offrirti, Ti amo.

Con amore e riconoscenza, la vostra Ludo.