

Politecnico di Milano

FACOLTÀ DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica



Analisi di unita' criogeniche per il frazionamento dell'aria

Relatore:
Prof. Ing. Paolo Chiesa

Tesi di Laurea Magistrale di:
Gabriele Giovanni Crotti
Matricola 719080

Anno Accademico 2009–2010

Indice

Elenco delle figure	iii
Elenco delle tabelle	vii
Sommario	ix
Abstract	xi
Introduzione	xiii
1 Basi teoriche	1
1.0.1 Il comportamento volumetrico dell'aria alle basse temperature	2
1.0.2 Le equazioni di stato (EOS)	10
1.0.3 Calcolo delle proprietà termodinamiche dell'aria	20
1.0.4 il coefficiente di Joule-Thomson per l'aria	21
1.0.5 La distillazione	24
2 L'unità di separazione dell'aria: tipologie e componenti	39
2.0.6 Effetto refrigerante e rientrate termiche	41
2.0.7 impianti ASU: configurazioni possibili	42
2.0.8 Componenti utilizzati	47
3 Calibrazione del modello in AspenPlus2006©	57
3.0.9 AspenPlus 2006 ©	57
3.0.10 Calibrazione dei compressori	58
3.0.11 Calibrazione dello scambiatore principale	60
3.0.12 Calibrazione dello scambiatore secondario (Subcooler)	63
3.0.13 Calibrazione della colonna di alta pressione (High Pressure)	64
3.0.14 Calibrazione della colonna di media pressione	68
3.0.15 Calibrazione della colonna di bassa pressione	70

3.0.16	Calibrazione della pompa criogenica	76
3.0.17	Note	77
4	Analisi Energetica dell'impianto	81
4.0.18	parametri di analisi	81
4.0.19	Rientrate termiche	84
4.0.20	Analisi entropica del sistema	85
4.0.21	Confronto con un impianto ASU alternativo	89
4.0.22	Conclusioni	91
5	Progetto	97
5.0.23	Analisi sulla variazione delle portate di alimentazione .	98
5.0.24	Descrizione del calcolo di progetto	101
5.0.25	Il sequencing	103
5.0.26	Risultati ottenuti	104
6	Conclusioni	111
	ringraziamenti	117

Elenco delle figure

1	Schema di un impianto IGCC con gassificatore a ‘letto trascinato’	xvii
2	schema concettuale di un sistema di ossicombustione con combustione esterna al ciclo a gas	xviii
3	schema concettuale di un sistema di ossicombustione con combustione interna al ciclo	xviii
1.1	schema a blocchi di un impianto ASU	2
1.2	Esempio di rappresentazione sul piano p-V di una generica CEoS	6
1.3	Andamento della funzione ‘alfa’ con la temperatura ridotta; si nota che il suo valore tende a zero per valori sufficientemente elevati della stessa (per cui diventa valida l’ipotesi di gas perfetto)	15
1.4	sezione generica di una colonna di distillazione, utile per definire le convenzioni nella denominazione degli stadi	25
1.5	colonna generica di distillazione con una sola alimentazione . .	26
1.6	volatilità relative in funzione della pressione	31
1.7	Curva di equilibrio approssimata con due iperboli con parametri α costanti rispettivamente di 3 e 4	32
1.8	Esempio di diagramma di McCabe-Thiele	34
1.9	diagramma MCT di una separazione con rapporto di riflusso vicino a quello minimo (∞ stadi)	35
1.10	diagramma MCT di una separazione con rapporto di riflusso vicino a quello massimo (numero minimo di stadi teorici) . . .	36
1.11	esempio di alimentazione scorretta	37
2.1	diagramma T-s dal quale si evince come sia aumentata la temperatura di evaporazione dell’ossigeno a causa dell’aumento di pressione	41
2.2	bilancio energetico alla Cold Box	42
2.3	sistema ASU ad una sola colonna	43
2.4	sistema ASU con due colonne senza pompa criogenica	44
2.5	esempio di sistema a 3 colonne con accoppiamento dei condensatori con i ribollitori posti nella colonna di bassa pressione . .	45

Elenco delle figure

2.6	ingrandimento della sezione di separazione di un impianto ASU a due colonne, con produzione di argon (due colonne aggiuntive)	46
2.7	Sezione di compressione della unità di separazione dell'aria considerata	48
2.8	Sezione frontale di uno scambiatore multiflusso a piatti	50
2.9	Sezione frontale di uno scambiatore multiflusso a piatti	52
2.10	Schema di impianto fornito dalla ditta <i>Air Products Inc.</i> ne [4], per una unità ASU con crio pompa dell'ossigeno	55
2.11	tabella dei flussi dello schema di figura 2.10	56
3.1	schema dei flussi in entrata ed uscita dallo scambiatore principale	60
3.2	diagramma TQ dello scambiatore principale, nel caso i flussi abbiano le stesse condizioni termofluidodinamiche di quelli forniti nella scheda dalla <i>Air Products Inc.</i>	62
3.3	schema dei flussi in entrata ed uscita dallo scambiatore secondario (detto 'subcooler')	64
3.4	diagramma TQ dello scambiatore secondario	65
3.5	schema colonna di alta pressione	66
3.6	Diagramma di McCabe-Thiele per la colonna di alta pressione, alimentazione al 25° piatto	68
3.7	Concentrazione del componente più volatile in fase vapore (lungo la colonna di alta pressione) in quattro differenti casi di posizionamento dell'alimentazione secondaria	69
3.8	schema colonna di media pressione	71
3.9	Diagramma MCT per la colonna di media pressione alimentando il flusso secondario al 25° piatto. In rosso sono evidenziati i tratti delle curve di lavoro utilizzati nella separazione	72
3.10	Concentrazione del componente più volatile in fase vapore (lungo la colonna di media pressione) in quattro differenti casi di posizionamento dell'alimentazione secondaria	73
3.11	diagramma MCT per la colonna BP, nei due casi con (rosso) e senza (blu) immissione laterale di calore proveniente dalla colonna MP, a parità di tutte le altre condizioni di funzionamento (e di alimentazione)	75
3.12	diagramma MCT dell'operazione di separazione in colonna BP nel caso di posizionamento iniziale	76
3.13	diagramma di andamento del componente più volatile (azoto) in fase vapore, lungo la colonna di bassa pressione, nei casi iniziale (blu) e finale (rosso)	76
4.1	diagramma di distribuzione del lavoro perso a causa delle irreversibilità generate	91

4.2	Schema concettuale di un impianto ASU senza pompa criogenica, fornito dalla ditta <i>Air Products Inc.</i> ne [4]	94
4.3	Tabella dei flussi dello schema di figura 4.2	95
5.1	sezioni di analisi della colonna di media pressione	99
5.2	andamento delle concentrazioni di azoto lungo la colonna di media pressione per quattro differenti combinazioni di portata, <i>senza modificare il posizionamento</i>	101
5.3	Sequenza impostata nel calcolo dell'impianto di separazione in AspenPlus2006©	103
5.4	diagramma T-Q dello scambiatore principale ottenuto in fase di progetto	105
5.5	Verifica grafica del buon esito del calcolo di progetto sulle tre colonne di distillazione	106
5.6	diagramma T-Q dello scambiatore secondario ottenuto in fase di progetto	107
5.7	schema del modello ASU realizzato in ambiente Aspen Plus 2006©	110

Elenco delle tabelle

1	Proprietà dell'ossigeno al punto critico ed al punto normale (1 atm) di ebollizione	xiv
2	Proprietà dell'azoto al punto critico ed al punto normale (1 atm) di ebollizione	xv
1.1	Tabella con i valori ω dei fluidi che compongono l'aria	15
1.2	Tabella con errori assoluti nella stima dell'equilibrio vapore liquido	16
1.3	Tabella con errori relativi nella stima dell'equilibrio vapore liquido	16
1.4	parametri di interazione binaria utilizzati dal programma di calcolo (AspenPlus, vedi 3.0.9)	17
1.5	Temperature massime di inversione	24
1.6	rilevazioni sperimentali delle condizioni di equilibrio per la miscela azoto-ossigeno	32
2.1	condizioni termodinamiche di funzionamento di alcuni gassificatori a letto trascinato	40
3.1	Risultati ottenuti dalla calibrazione dei compressori C1, C2, C3, C4	59
3.2	Condizioni imposte sui flussi dell'alimentazione allo scambiatore principale	61
3.3	Riepilogo risultati della calibrazione sulla colonna di alta pressione	70
3.4	Riepilogo risultati della calibrazione sulla colonna di media pressione	74
3.5	Riepilogo risultati della calibrazione sulla colonna di bassa pressione	77
3.6	Condizioni impostate sui flussi a monte ed a valle dei compressori per la calibrazione	78
3.7	sezioni notevoli dello scambiatore principale ottenute dal calcolo di verifica	79

3.8	sezioni notevoli dello scambiatore secondario (Subcooler) ottenute dal calcolo di verifica	80
4.1	Condizioni termodinamiche dei flussi in ingresso ed uscita dal sistema	83
4.2	Potenze assorbite nell'impianto	83
4.3	Analisi entropica dello scambiatore principale	86
4.4	Analisi entropica del compressore interrefrigerato	87
4.5	Analisi entropica della colonna di alta pressione	87
4.6	Analisi entropica della colonna di media pressione	88
4.7	Analisi entropica della colonna di bassa pressione	88
4.8	Analisi entropica dello scambiatore secondario	89
4.9	Analisi entropica dello scambiatore secondario	90
4.10	Analisi entropica dei compressori C1 C2 C3 C4	93
4.11	Analisi entropica degli scambiatori interposti alle compressioni dell'aria	93
5.1	Combinazioni di portata considerate per l'analisi alla colonna MP	101
5.2	riepilogo dei flussi trovati alla fine del calcolo di progetto del modello ASU con crio pompa	109

Sommario

Questo lavoro di tesi studia un innovativo impianto di separazione dell'aria incluso a sua volta in un impianto IGCC, che sfrutta una pompa criogenica per comprimere l'ossigeno liquido dalla pressione atmosferica a quella richiesta dal reattore di gassificazione Texaco (20-40 bar). Solitamente le unità di separazione dell'aria utilizzano un compressore per effettuare questa operazione, tuttavia l'ossigeno puro può causare molti problemi relativi alla sicurezza se compresso allo stato gassoso. Perciò il principale obiettivo è di capire se il sistema alternativo considerato, il quale risulta più 'sicuro', è al tempo stesso efficiente.

La tesi comincia spiegando la teoria delle equazioni di stato (RKS e PR), le quali vengono utilizzate per predire il comportamento volumetrico dell'aria, e continua spiegando la teoria della distillazione, ponendo particolare attenzione sulle condizioni più importanti e particolari, come l'integrazione energetica delle colonne di frazionamento.

Nella seconda parte un impianto ASU esistente viene analizzato così da poter scoprire quali valori possono essere assunti dai parametri operativi per far sì che l'unità lavori correttamente. Quindi il rendimento di secondo principio viene calcolato ed utilizzato per comparare gli impianti 'classico' ed alternativo. Inoltre, ogni componente è stato considerato nell'analisi entropica, così che sia possibile capire anche dove il sistema necessita di essere migliorato.

Dopo la calibrazione in fase di progetto è stato realizzato un nuovo modello: i parametri operativi chiave sono stati modificati per cercare di migliorare l'efficienza, dove possibile. Il programma di calcolo utilizzato è AspenPlus 2006©; in questo ambiente il modello è stato fatto disegnando lo schema concettuale, scegliendo i componenti dell'aria e settando tutti i parametri analizzati nel capitolo della calibrazione.

I risultati presentati in questo lavoro vengono direttamente inseriti nel modello che descrive l'impianto IGCC. Inoltre, ponendo condizioni aggiuntive, è possibile creare un modello di ASU più ampio che può essere utilizzato negli impianti di ossicombustione ed in quelli con celle a combustibile.

Abstract

This work studies an innovative Air Separation Unit included in an IGCC plant which uses a cryogenic pump to compress the liquid oxygen (LOX) from atmospheric pressure to Texaco (entrained bed) reactor's pressure (20-40 bar). Usually Air Separation units use a compressor which realize this operation, but the pure oxygen can cause several safety problems when it's compressed in gaseous form, thus the principal aim is to understand if the alternative system considered, which is more secure, is also efficient.

The thesis starts explaining the theory about equations of state (Redlich Kwong Soave equation, Peng Robinson equation), which are used to predict air volumetric behaviour, and the distillation process, taking attention about special featurings like columns thermal integration.

In the second time an existing ASU plant is analized due to find which values the operation parameters can assume to make the ASU working correctly. Then the second principle efficiency (η_{II}) is measured through the ratio between the ideal and real works of separation and it's used to compare cryo-pump and 'classic' plants. Moreover, every single component has been considered in entropic analisys, so it's easy to undersatnd where the system work better and where it doesn't.

After the calibration a new project model is made: key parameters are modified due to improve efficiency, where it's possible. The program used to verify and calculate the air separation unit is AspenPlus 2006©; in this enviroment the model is made by drawing the flowsheet, choosing fluid species (and EoS) and setting up all parameters discovered in calibration section.

Results presented in this work are directly used in a major model which describes the IGCC plant. Furthermore, with additional conditions, it's possible to create a wider model which could be used for oxycombustion and fuel cell plants.

Introduzione

La sempre maggiore richiesta di sistemi di sequestro e cattura della CO_2 nel campo della produzione di energia elettrica ha portato negli ultimi decenni all'analisi di impianti più o meno complessi dove un ruolo principale, sia in termini energetici che economici, è ricoperto dalla sezione di separazione dell'aria. Gli impianti di separazione, detti più semplicemente ASU (Air Separation Unit), sono composti da due o più colonne di distillazione in cui avviene la separazione dell'aria in due correnti fluide, ricche rispettivamente di Azoto ed Ossigeno .

Si tratta di impianti di grandi dimensioni, che lavorano a temperature ben al di sotto della temperatura ambiente e che quindi devono essere dimensionati ponendo particolare attenzione alla scelta dei materiali, sia per la struttura che per i sistemi di isolamento. Le unità ASU, inoltre, sono gestite da complessi sistemi di controllo e necessitano di molto tempo per essere avviate, per cui solitamente esse vengono fatte funzionare separatamente dagli impianti di potenza che devono asservire.

Il trend attuale per cercare di migliorare le prestazioni nella produzione di potenza è invece quello di integrare l'unità di separazione con il sistema asservito. Ciò sarebbe possibile se gli impianti IGCC, possibile alternativa ai classici impianti a carbone, diventassero lo strumento principale per la produzione della potenza di base (funzionamento a pieno regime annuale, minimizzando le fermate di impianto). Nel caso del gas naturale (ad esempio in impianti di ossicombustione) il discorso è più complesso, in quanto l'integrazione diverrebbe vantaggiosa nel momento in cui l'ASU non avesse più tutte quelle problematiche che derivano dalla lentezza di avviamento-spegnimento.

Attraverso la separazione dell'aria è possibile ottenere una corrente con una concentrazione di ossigeno che va dal 95%vol sino a valori prossimi all'unità. Tale flusso può essere stoccato oppure utilizzato direttamente in un ciclo termodinamico. In genere l'ossigeno prodotto dall'ASU può essere utilizzato in diversi ambiti, alcuni dei quali sono:

- ossidante nel gassificatore in impianti IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle);

Tabella 1: Proprietà dell'ossigeno al punto critico ed al punto normale (1 atm) di ebollizione

punto critico		unità di misura	
T	154,576	K	
P	5,043	Mpa	
V	73,37	cm^3/mol	
punto normale di ebollizione			
T	90,18	K	
P	101,3	kPa	
V (liquido)	28,05	cm^3/mol	
V (vapore)	7150	cm^3/mol	

- comburente in impianti di Ossicombustione;
- propulsione spaziale;
- applicazioni mediche;
- produzione di acciai e metanolo;

La presenza di ossigeno ad elevati gradi di purezza è motivo di ulteriore attenzione nella progettazione e nella gestione di un impianto di separazione; bisogna tenere presente che esso è un gas comburente estremamente energetico. Secondo il *Fire Protection Handbook* 'quasi tutte le sostanze sono combustibili in ossigeno puro; quindi un aumento della concentrazione di ossigeno può cambiare la classificazione di una sostanza da non-combustibile a combustibile.' Il processo di combustione è infatti estremamente favorito in quanto per le miscele reagenti gassose:

- il campo di infiammabilità si allarga perchè il limite superiore di infiammabilità cresce decisamente;
- la velocità di fiamma aumenta di circa 10 volte;
- la temperatura adiabatica di fiamma aumenta di circa 1000 °C;
- la temperatura di ignizione spontanea diminuisce.

In tabella 1 sono indicate le caratteristiche termodinamiche dell'ossigeno nel punto critico e nel punto normale di ebollizione. In quest'ultimo si nota che la temperatura di transizione di fase ad 1 atm è di circa 90,18 K, cioè di

Tabella 2: Proprietà dell'azoto al punto critico ed al punto normale (1 atm) di ebollizione

punto critico		unità di misura
T	126,1	K
P	3,399	Mpa
V	314	kg/m ³
punto normale di ebollizione		
T	77,347	K
P	101,3	kPa
V (liquido)	4,614	kg/m ³
V (vapore)	808,9	kg/m ³

-182,97 °C; questa sarà all'incirca la temperatura di funzionamento media nella 'sezione fredda' dell'impianto.

Dalla separazione dell'aria si ottiene anche una corrente ad elevata concentrazione di Azoto, con valori che vanno dal 96%vol, ottenuto con sistemi semplici ad una sola colonna, sino a valori prossimi all'unità, ottenuti con sistemi più complessi. Il flusso di Azoto può essere considerato come uno scarto oppure può essere utilmente impiegato nei seguenti ambiti:

- refrigerazione e criogenia;
- diluente in impianti di Ossicombustione;
- produzione di fertilizzanti.

Un utilizzo di nicchia ma comunque interessante risulta essere quello nel campo aero-spaziale: l'azoto liquido viene impiegato come riserva di 'freddo' e viene utilizzato in caso di necessità per portare l'ossigeno alla liquefazione. L'utilizzo di N_2 , come per l' O_2 comporta l'adozione di misure di sicurezza: una elevata concentrazione di azoto può causare asfissia ed inoltre non viene rilevata dall'organismo umano. In tabella 2 vengono indicate le caratteristiche termodinamiche di interesse.

Infine, modificando opportunamente il sistema è possibile produrre una terza corrente fluida composta da Argon (con purezza dell'ordine del 99%) commercializzabile nei seguenti settori:

- illuminotecnica;
- isolamento;

- refrigerazione.

L'argon non è tossico per l'organismo, tuttavia concentrazioni molto elevate di questo gas danno luogo a una sintomatologia asfittica¹, poiché non viene soddisfatta la richiesta di ossigeno nella respirazione. A causa del peso specifico dell'argon esso tende a ristagnare negli ambienti, perciò lo stoccaggio di grandi quantità è potenzialmente pericoloso, soprattutto se in locali piccoli e chiusi.

In conclusione, la presenza dei componenti dell'aria separati ed in concentrazioni molto elevate può provocare seri problemi di sicurezza per le persone (respirazione, incendi) e la struttura.

L'ASU negli impianti IGCC

Negli impianti di tipo IGCC il ciclo combinato viene integrato con la gassificazione di fonti combustibili fossili di basso pregio e costo (carbone, olio combustibile). Si ha richiesta di O_2 come comburente solo nel caso il gassificatore sia del tipo 'a Letto Trascinato', dato che l'elevata cinetica di processo necessita il raggiungimento di elevate temperature nel reattore di gassificazione. In questo caso (ed è il caso di quasi tutti i reattori in attività) si rende necessaria una corrente con concentrazione di Ossigeno almeno pari al 95%, che si trovi in condizioni termodinamiche adeguate. Nella figura 1 viene mostrato lo schema di processo di un tipico impianto IGCC con cattura della CO_2 in cui la corrente di ossigeno viene utilizzata per gassificare il carbone, mentre il flusso di azoto viene utilizzato per regolare la temperatura di fiamma nel combustore della TG.

Una volta avvenuta la gassificazione il syngas prodotto viene 'quenched', cioè saturato con acqua, e successivamente mandato ai reattori di shift, i quali consumano la CO prodotta dal reattore e la trasformano in CO_2 ed H_2 (con l'ausilio dell'acqua presente nel flusso di gas, grazie al quench). Dopo la reazione di shift si fa un recupero termico sino a che il flusso raggiunge la temperatura di circa $70^\circ C$, alla quale si opera una rimozione dei composti dello zolfo. Si nota che il syngas è composto unicamente da idrogeno e da anidride carbonica. E' possibile in questo a questo punto catturare la CO_2 e mandare il syngas al combustore della turbina a gas, dove si ha la diluizione con azoto per limitare la temperatura adiabatica di fiamma.

Attualmente esistono molte tipologie di sistemi di cattura e sequestro dell'anidride carbonica, sia preventivi che post-combustione (nell'esempio di figura 1 la cattura è preventiva). Una soluzione alternativa e ancora in fase di studio è quella di un IGCC che sfrutta una membrana permeabile solo all'idrogeno. A valle della sezione di desolfurazione l' H_2 contenuto nel syngas

¹viene usato anche per estinguere incendi con il suo effetto asfissiante

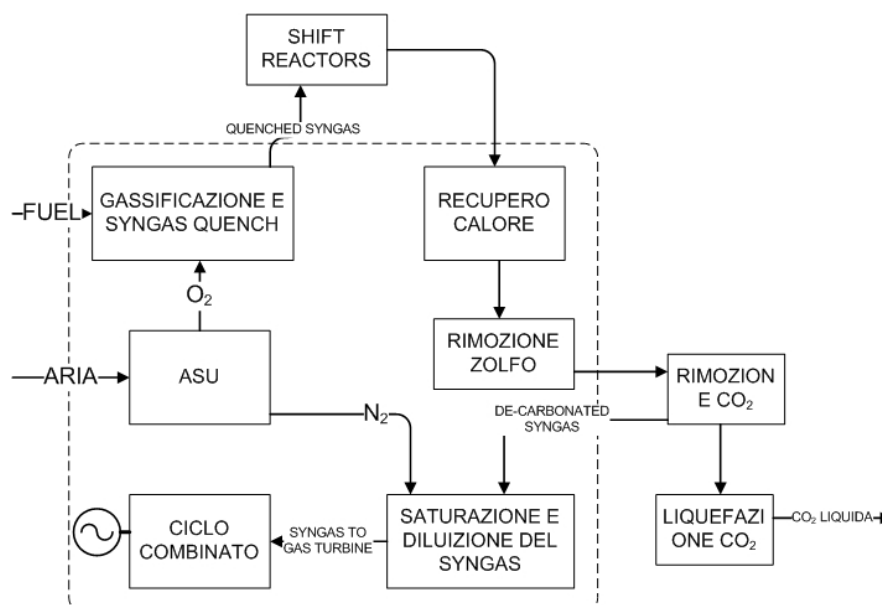


Figura 1: Schema di un impianto IGCC con gassificatore a 'letto trascinato'

viene separato e mandato alla turbina a gas (diluito con l' N_2 , che funge anche da sweep gas), mentre la CO_2 rimanente viene compressa e stoccata.

L'ASU negli impianti di ossicombustione del gas naturale

Per quanto riguarda l'utilizzo dell'ASU in impianti di ossicombustione si ha la possibilità di scegliere tra combustione esterna e combustione interna. Innanzitutto si tratta di impianti a gas naturale nei quali i prodotti di combustione sono H_2O e CO_2 , che sono separabili semplicemente per condensazione della prima.

Nella combustione esterna i gas combustibili non vengono fatti espandere direttamente. Per questo motivo vengono evitate tutte le problematiche relative al raggiungimento di temperature troppo elevate in ingresso alla turbina, che i materiali non potrebbero sopportare. Nella figura 2 viene mostrato lo schema concettuale di un impianto di ossicombustione in cui il combustore è esterno al ciclo termodinamico. La trasmissione dell'energia è quindi affidata ad uno scambiatore. Il ciclo di potenza può anche essere un ciclo chiuso che sfrutta un gas inerte, quale l'Elio, con vantaggi dal punto di vista del rendimento del ciclo TG. Questa soluzione impiantistica può essere utilizzata per modificare impianti esistenti, aumentando il loro rendimento di trasformazione.

Nella combustione interna, come viene mostrato in figura 3, il combustibile viene fatto reagire con la corrente di ossigeno internamente al ciclo di potenza.

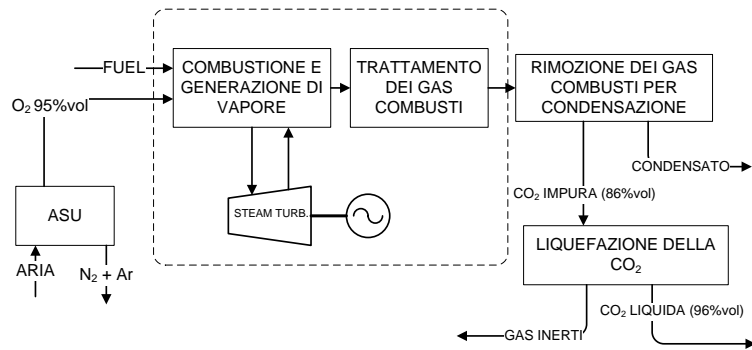


Figura 2: schema concettuale di un sistema di ossicombustione con combustione esterna al ciclo a gas

Si tratta di una soluzione impiantistica che fa della compattezza il suo punto di forza, mentre come già detto comporta la nascita di problematiche relative alle elevate temperature raggiunte dai gas combustibili. Quest'ultimo è un problema non trascurabile, che potrebbe essere risolto attraverso l'utilizzo della corrente di azoto proveniente dall'ASU (che altrimenti sarebbe un prodotto di scarto) come diluente per abbassare la suddetta temperatura.

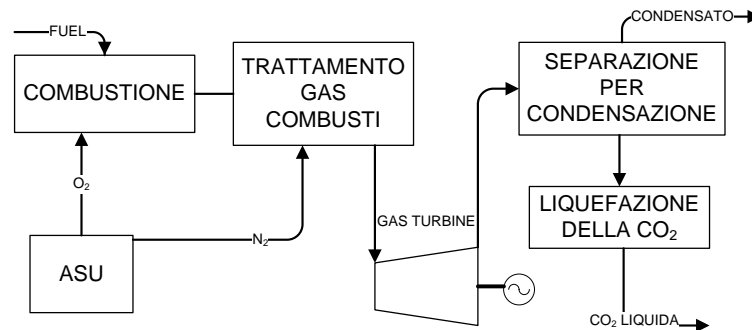


Figura 3: schema concettuale di un sistema di ossicombustione con combustione interna al ciclo

Obiettivi e approccio

Questo lavoro ha come obiettivo principale quello di valutare le prestazioni energetiche del frazionamento dell'aria attraverso la distillazione criogenica. In particolare si vuole effettuare una analisi quantitativa e qualitativa che approfondisca il funzionamento di un impianto ASU innovativo asservito ad un impianto IGCC Texaco (con gassificatore a letto trascinato); l'impianto

innovativo preso in considerazione sfrutta la pompa criogenica, invece del compressore, per portare la corrente ricca di ossigeno alle condizioni richieste dal gassificatore. l'approccio seguito è il seguente:

- verifica-calibrazione dei componenti dell'impianto così da poter conoscere come impostare i loro parametri operativi (in fase di progetto);
- analisi energetica ed entropica per conoscere quali sono le sezioni che maggiormente influiscono sul rendimento del sistema ed in che modo è possibile migliorarle;
- creazione di un modello (preliminare), riferito ad una unità di separazione dello stesso tipo di quella considerata in fase di verifica.

Le analisi fatte si riferiscono tutte al caso di stazionarietà poichè non è scopo di questo lavoro approfondire le modalità di accensione o spegnimento dell'impianto. Alcuni elementi del sistema vengono considerati ideali: le colonne di distillazione si considerano costruite con piatti a superficie infinita, i quali portano le correnti liquida e vapore alle condizioni di equilibrio. Nel caso reale viene definita l'efficienza dei piatti, detta efficienza di Murphree, per cui il numero di stadi realmente utilizzati supera quello ideale. Se ne conclude che nel caso reale aumentano anche le cadute di pressione lungo le colonne, per cui il rendimento è sicuramente inferiore a quello riscontrato.

Nel complesso si tratta quindi di un approccio teorico che consiste nel modellizzare un impianto basandosi sulle conoscenze acquisite dall'analisi di verifica. E' una modalità di procedere non ancora completa poichè nel caso vengano apportate delle modifiche (in fase di progetto) è necessario sia considerare i componenti come reali (e quindi stabilire le dimensioni e l'efficienza, nel caso dei piatti nelle colonne) che effettuare una validazione sperimentale.

Quello che è stato fatto consente di porre le basi per la realizzazione di un modello applicabile a diverse tipologie di ASU, sia che si tratti di asservire differenti impianti IGCC (esistono diverse tipologie di reattori a letto trascinato) oppure che si tratti di asservire turbine a (syn)gas, oppure ancora sistemi di rimozione della CO_2 che sfruttano celle a combustibile.

Vista generale del lavoro

Il *Capitolo 1* presenta la teoria che sta alla base del funzionamento dell'impianto ASU. Innanzitutto viene considerato il modello di calcolo del comportamento volumetrico dell'aria in prossimità del cambio di fase liquido-vapore, in secondo luogo vengono indicate le equazioni per

il calcolo delle condizioni termodinamiche ed infine viene brevemente analizzata l'operazione di distillazione;

Il *Capitolo 2* presenta con una panoramica l'impianto di separazione da analizzare nei suoi singoli componenti;

Il *Capitolo 3* presenta la calibrazione dell'impianto sotto esame con l'obiettivo di capire i parametri operativi e le condizioni che stanno alla base del progetto;

Il *Capitolo 4* presenta l'analisi energetica dell'impianto, con l'obiettivo di capire su che grandezze esso è stato calibrato;

Il *Capitolo 5* presenta un primo modello di una unità di separazione dell'aria;

Il *Capitolo 6* presenta le conclusioni ,i possibili punti di miglioramento e gli obiettivi futuri.

Capitolo 1

Basi teoriche

In un sistema come quello criogenico di frazionamento si lavora con una miscela di gas reali, l'aria, che si trova sia in fase liquida che vapore. Per quanto riguarda l'impianto ASU esso si può suddividere in due sezioni a seconda delle condizioni termodinamiche raggiunte dal fluido di processo:

- sezione preliminare di trattamento, con separazione della CO_2 e compressione del flusso d'aria;
- sezione di scambio termico e separazione criogenica¹, detta Cold Box (sezione fredda).

Nella prima zona si può giustificare facilmente l'utilizzo della legge dei gas perfetti² in quanto i valori di temperatura e pressione sono sempre tali per cui gli effetti di gas reale sono trascurabili.

Nella seconda sezione invece l'aria si trova in condizioni termodinamiche tali per cui viene raggiunta la transizione di fase, e gli effetti di gas reale ovviamente non sono più trascurabili³.

Gli altri aspetti da tenere sotto controllo sono principalmente due:

- *lo scambio di calore*; la trasmissione del calore tra le varie portate avviene in scambiatori 'multiflusso' nei quali si hanno più flussi sia dal *lato freddo* sia dal *lato caldo*, solitamente in controcorrente. date le condizioni termodinamiche in ingresso diventa necessario conoscere le condizioni di lavoro di questi elementi di scambio;
- *la separazione dell'aria*; la distillazione viene realizzata in presenza di tre specie gassose, per cui alcune metodologie di risoluzione delle

¹fino a temperature di -190°C

²considerando l'aria come una miscela ideale

³considerare valida la legge dei gas perfetti sarebbe un grave errore se si opera in prossimità della curva di equilibrio

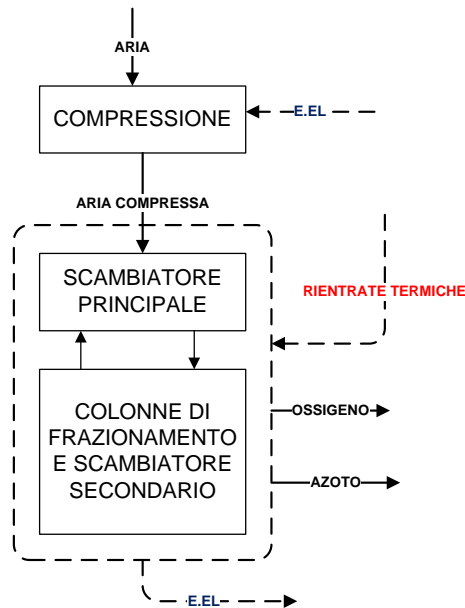


Figura 1.1: schema a blocchi di un impianto ASU

colonne che si basano su miscele bi-componente forniscono soluzioni approssimate. Inoltre si tratta di un sistema con più colonne integrate fra loro.

In questa sezione si procede introducendo gli aspetti relativi al comportamento volumetrico, alla termodinamica, alla distillazione di una miscela di gas reali, come nel caso dell'aria alle basse temperature.

1.0.1 Il comportamento volumetrico dell'aria alle basse temperature

Generalmente l'aria viene considerata come una miscela (ideale) di gas perfetti in cui la pressione totale è data dalla somma delle pressioni parziali dei suoi componenti. Tale considerazione deriva dal fatto che le temperature raggiunte nelle applicazioni tecniche più comuni sono abbastanza elevate da poter ritenere trascurabili gli effetti di gas reale. In un impianto ASU prima di arrivare alle colonne di distillazione l'aria viene separata in diverse correnti, pressurizzata e viene fatta raffreddare in uno scambiatore multiflusso sino a temperature di circa -170°C . In queste condizioni essa si trova allo stato bifase liquido-vapore oppure in prossimità della regione di transizione di fase (a seconda della sua pressione), per cui diventa necessario scegliere ed utilizzare

un modello vapore-liquido in grado di determinare con buona approssimazione il suo comportamento volumetrico.

Quando si considerano i gas reali è necessario tenere conto delle forze intermolecolari (attrattive e repulsive) e delle dimensioni finite delle molecole. Si ricorda che il modello di gas ideale assume le molecole come puntiformi e trascura le forze di interazione. Per un gas reale, un'introduzione di calore va solo in parte ad aumentare l'energia legata ai gradi di libertà delle molecole poichè deve anche contribuire a vincere le forze di attrazione intermolecolari che si manifestano ad elevate densità (a basse densità le molecole si trovano così lontane da rendere trascurabili le forze di interazione). Si ha quindi un incremento di temperatura, a parità di calore introdotto, minore di quanto si avrebbe con un gas perfetto. D'altra parte tali campi di forze influenzano il comportamento volumetrico del fluido reale, che tende generalmente ad occupare un volume minore che non nel corrispondente caso di gas perfetto. Quanto sopra detto vuole fornire una spiegazione intuitiva dello stretto legame esistente fra il comportamento volumetrico (o equazione di stato) e quello termodinamico di un fluido.

La non idealità di un gas o di una miscela viene indicata dal parametro adimensionale detto fattore di comprimibilità (o compressibilità) Z , definito come:

$$Z = \frac{pV}{RT} \quad (1.1)$$

per un gas ideale $Z=1$ mentre per un gas reale $Z<1$. Quindi, tornando all'affermazione fatta in precedenza, nelle applicazioni più comuni l'aria possiede $Z = 1$.

Esistono correlazioni a due parametri che permettono di trovare il valore del fattore di comprimibilità :

$$Z = f(T_{rid}, p_{rid}) \quad (1.2)$$

Questo è un esempio di applicazione della legge degli stati corrispondenti⁴; essa suggerisce la dipendenza del fattore di comprimibilità dalla temperatura e dalla pressione ridotte, cioè dai seguenti rapporti:

$$T_{rid} = \frac{T}{T_{crit}}$$

$$p_{rid} = \frac{p}{p_{crit}}$$

Inoltre è un principio che esula dall'utilizzo di eventuali equazioni di stato o relazioni sperimentali per spiegare il comportamento volumetrico di un gas

⁴proposta da Van der Waals nel 1873

o di una miscela. Infatti conoscendo il comportamento volumetrico di una sostanza tutte le sostanze che si troveranno ad avere le stesse condizioni di temperatura e pressione ridotte secondo il principio avranno lo stesso valore di Z .

In pratica dire che la legge degli stati corrispondenti è valida equivale a dire che tutte le sostanze possono essere raggruppate in classi. Purtroppo per vari motivi tale principio solo in alcuni casi porta a risultati soddisfacenti, soprattutto per via del fatto che non si tiene conto di importanti caratteristiche a livello molecolare. Nel tentativo di ampliarne la validità è stato studiato un terzo parametro detto fattore di acentricità di Pitzer⁵ (ω) che consente di tenere conto della polarità delle molecole. L'equazione per il calcolo del fattore di compressibilità diventa la seguente:

$$Z = Z^{(0)}(T_{rid}, p_{rid}) + \omega Z^{(1)}(T_{rid}, p_{rid})$$

Dove con $Z^{(1)}$ è il termine di deviazione per molecole non sferiche, mentre ω è il coefficiente di acentricità. Tale relazione è valida solo per molecole **debolmente polari**. Quindi, in conclusione, le molecole a simmetria sferica (come ad esempio il CH_4) sono ben rappresentate da correlazioni a due o tre parametri.

Esistono diverse tipologie di equazioni che descrivono con approssimazione soddisfacente *il comportamento dell'aria* nelle condizioni sopra citate, tuttavia solo alcune consentono di ottenere un buon compromesso tra precisione e velocità di calcolo. Fra queste ultime si hanno le equazioni di Redlich-Kwong-Soave (RKS) e di Peng-Robinson (PR), che verranno analizzate nei paragrafi successivi⁶.

In alternativa esistono correlazioni che sono costruite completamente a partire dai dati sperimentali, queste ultime però non garantiscono risultati attendibili in quanto *dipendono completamente dalle modalità di esecuzione delle prove in laboratorio*. La scelta più comune è quella di utilizzare equazioni analitiche (magari le sopra citate) e poi adattarle a dati sperimentali ritenuti attendibili.

Le equazioni di stato cubiche⁷ sono in grado di rappresentare il comportamento PVT sia dei gas che dei liquidi. Esse derivano dalla considerazione che la pressione di un gas reale è data dalla somma di due componenti, una repulsiva ed una attrattiva:

$$p = p_R + p_A \tag{1.3}$$

⁵1995

⁶Esistono correlazioni ed equazioni che consentono un calcolo più preciso delle condizioni di un gas o di una miscela, ma sono molto complesse e necessitano di tempi di calcolo maggiori

⁷CEoS: Cubic Equation of State

La componente repulsiva è inversamente proporzionale alla distanza tra due molecole contigue per cui deve tenere conto a denominatore della differenza tra volume molare totale e volume occupato fisicamente dalle molecole di fluido (è una sorta di misura dello spazio realmente disponibile per il movimento delle molecole).

La componente attrattiva dipende invece dalla forma delle molecole, dalla loro polarità, dalla temperatura del fluido. Le CEEoS possono essere scritte quindi nella forma generalizzata seguente:

$$P = p_R + p_A = \left(\frac{RT}{V - b} \right) + \left(- \frac{\Theta(V - \eta)}{(V - b)(V^2 + \delta V + \varepsilon)} \right) \quad (1.4)$$

A seconda dei valori assunti dalle costanti Θ , η , δ e ε si possono ottenere diverse tipologie di CEEoS. L'equazione per una data coppia di valori (T, V) fornisce il valore di pressione cercato.

Se si decide di mantenere costante il valore di temperatura si ottiene un legame funzionale tra la pressione ed il volume molare; se si fa variare il valore di temperatura si ottiene quindi una famiglia di funzioni, che possono essere rappresentate nel grafico Pressione-Volume molare. In figura 1.2 sono state rappresentate tre funzioni con le seguenti caratteristiche:

- funzione con $T < T_c$. Nella zona di transizione di fase l'andamento della funzione non è costante ed essa interseca per tre volte la retta orizzontale di valore $p_{sat} = cost$. Delle tre radici (punti di intersezione) solo la prima e la terza, intersezioni tra la funzione e la curva di equilibrio, sono fisicamente accettabili;
- funzione con $T = T_c$. Il punto critico è il solo punto di intersezione tra la funzione e la curva di equilibrio in quanto non si ha distinzione tra le fasi liquida e vapore. Per questo motivo la funzione oltre ad essere monotona presenta un flesso proprio nel punto critico.
- funzione con $T > T_c$. Nella zona soprastante il punto critico la funzione è monotona e presenta un solo valore di volume molare per ogni valore di pressione (e viceversa).

Per tutte le CEEoS a due o tre costanti il problema più grande è quello di fornire stime attendibili nella zona in prossimità del punto critico. Sia la R-K-S che la P-R presentano errori abbastanza grossolani in tale zona; tuttavia le temperature di lavoro dell'impianto sono abbastanza lontane da quella critica dell'aria $(T_c)_{aria} =$.

Una volta che viene definita una equazione di stato essa viene utilizzata direttamente per due scopi:

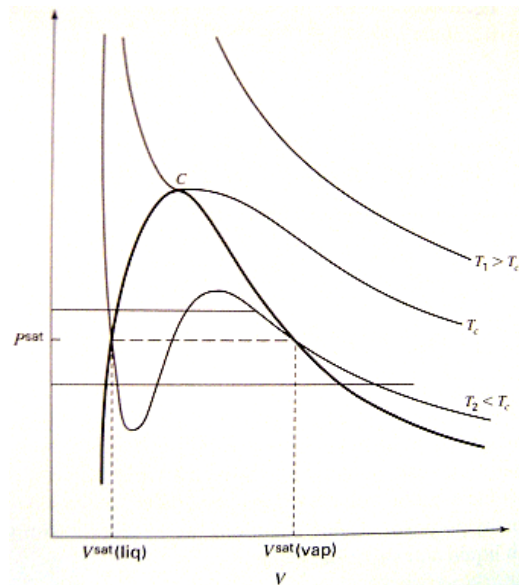


Figura 1.2: Esempio di rappresentazione sul piano p-V di una generica CEoS

- calcolare le fugacità delle fasi del sistema, per ogni componente della miscela;
- calcolare le grandezze termodinamiche del sistema.

Per quanto riguarda il primo punto si ricorda che il calcolo dei valori delle fugacità risulta condizione necessaria per effettuare una analisi dell'equilibrio fisico nel sistema, mentre la conoscenza delle proprietà termodinamiche è necessaria per poter completare i bilanci energetici del sistema.

L'equilibrio tra le fasi liquida e vapore nelle miscele di gas reali

Per un sistema chiuso agli scambi di materia (ma non di energia), nel quale si ipotizza che non avvengano reazioni chimiche tra i componenti, è possibile definire la funzione *energia libera di Gibbs* per ogni fase del sistema:

$$\left(G \right)_k = \left(G(T, P, n_j) \right)_k \quad k = \alpha, \beta, \dots, N_{fasi} \quad (1.5)$$

con n_j che indica il numero di moli della sostanza j-esima, supponendo che nel sistema sia presente una miscela con NC componenti, per cui:

$$j = 1 \dots NC \quad (1.6)$$

se si effettua il differenziale, per ogni fase vale che:

$$\left(dG \right)_k = \left(-SdT + VdP + \sum_{j=1}^{NC} \left(\frac{\delta G}{\delta n_j} \right)_{T;P;n_{j \neq i}} dn_j \right)_k \quad k = \alpha, \beta \dots N_{fasi} \quad (1.7)$$

Cioè se si considera l'aria come composta da ossigeno, azoto, argon si avrà che⁸:

$$\begin{aligned} dG = -SdT + VdP + & \left(\frac{\delta G}{\delta n_{N_2}} \right)_{T;P;n_{O_2};n_{Ar}} dn_{N_2} + \\ & + \left(\frac{\delta G}{\delta n_{O_2}} \right)_{T;P;n_{N_2};n_{Ar}} dn_{O_2} + \\ & + \left(\frac{\delta G}{\delta n_{Ar}} \right)_{T;P;n_{N_2};n_{O_2}} dn_{Ar} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Dove con il termine $\left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{T;P;n_{j \neq i}}$ si definisce potenziale chimico della specie i -esima e si indica con il termine μ_i , per cui la (1.8) si semplifica⁹:

$$dG = -SdT + VdP + \mu_{N_2} dn_{N_2} + \mu_{O_2} dn_{O_2} + \mu_{Ar} dn_{Ar} \quad (1.9)$$

Per il sistema totale invece non si deve avere una variazione dell'energia libera, in quanto non si ha scambio di massa né reazioni chimiche, per cui:

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta + \dots dG_{N_{fasi}} = 0 \quad (1.10)$$

Tenendo conto della (??) e del fatto che entropia e volume molare delle fasi sono termini estensivi (possono essere sommati, a dare i valori totali del sistema) si arriva alla legge di equilibrio tra le fasi, che si riferisce ad ogni componente della miscela:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^{N_{fasi}} \quad (1.11)$$

Nel caso dell'aria in stato bifase, liquido e vapore, si avrà un sistema di 3 equazioni:

$$\begin{cases} \mu_{N_2}^L = \mu_{N_2}^V \\ \mu_{O_2}^L = \mu_{O_2}^V \\ \mu_{Ar}^L = \mu_{Ar}^V \end{cases}$$

Dato che il potenziale chimico non si può esprimere in termini assoluti ed è una grandezza di difficile utilizzo, Lewis ha proposto l'adozione di una nuova

⁸sempre per una determinata fase, si è ommesso il pedice per una questione di comodità

⁹sempre per una determinata fase

grandezza, omogenea alla pressione (ossia con la stessa unità di misura) e chiamata *Fugacità*, sostituendo la pressione nella formula che si ottiene nel calcolare il potenziale chimico di un gas ideale:

$$d\mu_i = RT \ln f_i \quad (1.12)$$

Quindi, vale che se si sta trattando un gas ideale $f \rightarrow P$, questo ovviamente se $P \rightarrow 0$, per cui:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad (1.13)$$

La (1.12) se opportunamente integrata, porta a ridefinire la condizione di equilibrio (espressa dalla (1.11)) nel seguente modo:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^{N_{fasi}} \quad (1.14)$$

Per l'aria, tenendo conto di ciò:

$$\begin{cases} f_{N_2}^L = f_{N_2}^V \\ f_{O_2}^L = f_{O_2}^V \\ f_{Ar}^L = f_{Ar}^V \end{cases}$$

Il calcolo delle fugacità è di fondamentale importanza in quanto viene utilizzato per verificare che l'equilibrio tra le fasi venga sempre soddisfatto¹⁰. In particolare tale condizione viene posta per ottenere la (1.51) oppure può essere utilizzata ogni qual volta sia necessario trovare la concentrazione di un determinato componente in una delle fasi del sistema.

Ipotizzando di considerare per prima la fase vapore, la fugacità assume il significato fisico di pressione reale parziale del componente generico in miscela, e può essere calcolata come il prodotto della pressione assunta dal gas, se considerato ideale, per un opportuno coefficiente, chiamato appunto *Coefficiente di fugacità*. Quindi per il generico fluido i -esimo del sistema si può scrivere che:

$$f_i^V = P y_i \Phi_i^V \quad (1.15)$$

La fugacità delle altre fasi, come quelle liquida o solida, viene espressa allo stesso modo, ma tenendo conto di diversi valori dei coefficienti di fugacità, per cui:

$$f_i^L = P x_i \Phi_i^L \quad (1.16)$$

La (1.14) viene allora ulteriormente modificata:

$$P x_i \Phi_i^L = P y_i \Phi_i^V \quad (1.17)$$

¹⁰si ricordi che si considera un sistema in assenza di reazioni chimiche

In conclusione, obiettivo diviene il calcolo dei coefficienti di fugacità di ogni fase, per ogni componente. Per farlo basta calcolare il valore della differenza tra l'energia di gibbs di un sistema ideale e quella del sistema reale; la suddetta differenza è detta anche energia di Gibbs residua:

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (1.18)$$

Per un gas puro il potenziale chimico è uguale all'energia di Gibbs molare ($\mu_i = G_i$). Si supponga di mettere questo gas a contatto con una miscela di gas perfetti attraverso una membrana permeabile al solo componente i . In questo caso, se la pressione parziale del componente in miscela è uguale alla pressione del gas puro il sistema è all'equilibrio. In virtù del fatto che i potenziali chimici sono uguali per le due fasi se il sistema è all'equilibrio si avrà che:

$$\mu_i(T, P, y_i) = G_i(T, p_i) \quad (1.19)$$

e quindi si può scrivere che:

$$G^R = G_i - G_i^{id} = RT \ln \Phi_i \quad (1.20)$$

ed infine si può scrivere che:

$$\ln \Phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (1.21)$$

Perciò si nota che per calcolare il coefficiente di fugacità basta trovare la funzione $Z_i(P)$. Per quanto riguarda la fase vapore, di solito viene usata una equazione di stato, mentre per la fase liquida, ad esempio, si possono seguire due strade:

- utilizzare la stessa equazione di stato, nel caso quest'ultima fornisca buoni risultati;
- utilizzare una relazione semiempirica che si basa sul concetto di coefficienti di attività.

Storicamente è stata spesso utilizzata la seconda strada, tuttavia come si nota nel paragrafo 1.0.2 alcune equazioni di stato, tra le quali quella di Peng-Robinson, sono state costruite proprio con l'obiettivo di essere utilizzate per entrambe le fasi, semplificando notevolmente il calcolo.

1.0.2 Le equazioni di stato (EOS)

L'equazione di Van Der Waals (VdW)

Van Der Waals ha presentato la prima forma di CEoS nel 1873; si tratta della forma di CEoS più semplice e grossolana, ma che viene considerata tutt'ora come un buon punto di partenza nella realizzazione di equazioni più complesse. Riprendendo l'equazione 1.4 vengono attribuiti da VdW i seguenti valori ai coefficienti:

$$\delta = 0 \quad ; \quad \varepsilon = 0 \quad ; \quad \Theta = a = cost \quad ; \quad \eta = b = cost \quad (1.22)$$

Per cui si ottiene la seguente:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1.23)$$

Essa può essere riscritta in funzione del fattore di comprimibilità Z mettendo a sistema le due equazioni 1.23 e 1.1:

$$Z^3 - (1+B)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (1.24)$$

Con:

$$A = \frac{ap}{R^2T^2} \quad (1.25)$$

$$B = \frac{bp}{RT} \quad (1.26)$$

Si tratta di una equazione di terzo grado nella variabile Z . I termini A e B sono funzioni di pressione, temperatura e rispettivamente delle costanti a e b . Per trovare il valore delle due costanti basta imporre che la funzione $p = f(T_c = cost, V)$ rispetti la condizione di punto di flesso nell'intorno del punto critico. Quindi si hanno le seguenti condizioni:

$$\left(\frac{\delta p}{\delta u}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\delta^2 p}{\delta u^2}\right)_T = 0 \quad (punto\ critico) \quad (1.27)$$

con $p = p_c$ e $T = T_c$ (*punto critico*).

Per l'equazione di Van Der Waals si ottengono i seguenti valori:

$$a(T_c) = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c} \quad (1.28)$$

$$b(T_c) = \frac{1 R T_c}{8 p_c} \quad (1.29)$$

$$Z_c = \frac{3}{8} \quad (1.30)$$

Una volta noti i valori di a e b nel punto critico, dato che si tratta di costanti rispetto alla temperatura il loro valore non cambierà al variare delle condizioni termodinamiche. Basta solamente conoscere le caratteristiche del fluido in esame per poter determinare il suo comportamento volumetrico (vicino o 'dentro' la curva di equilibrio).

Questa CEOs (Cubic Equation of State) non viene più utilizzata in quanto implica la totale validità della legge degli stati corrispondenti per tutte le tipologie di fluidi, dalle molecole 'leggere' agli idrocarburi pesanti, dalle molecole apolari a quelle polari.

L'equazione di Redlich-Kwong-Soave (RKS)

Questa equazione è stata presentata nella sua versione originaria (1.32) da Redlich-Kwong nel 1949. Facendo riferimento all'equazione generica 1.4 i parametri δ , ε , Θ , η assumono i seguenti valori:

$$\delta = b \quad ; \quad \varepsilon = 0 \quad ; \quad \Theta = a(T) \quad ; \quad \eta = b \quad (1.31)$$

Per cui si ottiene la forma RK:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \quad (1.32)$$

con il parametro $a(T)$ che si calcola con la seguente forma:

$$a(T) = a(T_c) \frac{1}{T^{1/2}} \quad (1.33)$$

Si nota che la dipendenza della temperatura della funzione è tale per cui:

$$a(T) \rightarrow a(T_c) \quad \text{con} \quad T \rightarrow \infty \quad (1.34)$$

Data la semplicità nella risoluzione dell'equazione ed i risultati incoraggianti (ma non abbastanza attendibili) questa equazione è stata utilizzata come base di partenza per le versioni di CEOs più recenti, nelle quali si è provveduto a modificare la funzione alfa, la funzione di volume oppure le regole di miscelazione. La versione più nota è quella proposta per la prima volta da Soave nel 1972, rinominata poi R-K-S¹¹:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \quad (1.35)$$

In questa versione a cambiare è la funzione $a(T)$, che viene calcolata tenendo conto anche della dipendenza dal fattore di acentricità, infatti:

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_R; \omega) \quad (1.36)$$

¹¹Redlich Kwong Soave

in cui il valore della funzione α si calcola nel seguente modo:

$$\left(\alpha(T_R; \omega)\right)^{1/2} = 1 + k_{RKS}(1 - T_r^{1/2}) \quad (1.37)$$

Con il parametro k_{RKS} che si calcola con una polinomiale di secondo grado in funzione di ω :

$$k_{RKS} = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (1.38)$$

Si può scrivere l'equazione in funzione del fattore adimensionale di comprimibilità sostituendo il valore di Z al posto di V nell'equazione (1.35):

$$Z^3 - Z^2 + (A - B^2)Z - AB = 0 \quad (1.39)$$

Essa è una equazione cubica in Z nella quale compaiono ancora A e B , tuttavia solo la seconda è una costante, mentre la prima dipende da $a(T)$. Per effettuare il set up della curva si procede ancora imponendo le condizioni al punto critico (1.27), ottenendo i valori delle costanti $a(T_c)$, $b(T_c)$ e Z_c :

$$a(T_c) = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (1.40)$$

$$b(T_c) = 0,08664 \frac{R T_c}{p_c} \quad (1.41)$$

$$Z_c = \frac{1}{3} = 0,3333 \quad (1.42)$$

Una volta note le costanti si procede a trovare la funzione $a(T)$ e riscrivere l'equazione con i valori trovati. Essa fornirà una o più radici per il coefficiente di comprimibilità, in funzione della temperatura e della pressione.

L'equazione di Redlich-Kwong-Soave è stata utilizzata molto per applicazioni con fluidi leggeri e poco polari, anche se come dimostrato da Peng e Robinson essa presenta ancora errori nella stima del comportamento volumetrico dei gas (cfr sez. 1.0.2).

L'equazione di Peng e Robinson (PR)

l'equazione di Peng e Robinson (vedi [7]) è una CEoS cubica a due costanti trovata a partire dalle due versioni di VdW e RKS ((1.23) e (1.35)) che è stata studiata con i seguenti obiettivi:

- I parametri devono essere esprimibili in termini di proprietà critiche e fattore acentrico;

- Il modello deve essere ragionevolmente accurato in prossimità del punto critico, particolarmente per il calcolo del fattore di comprimibilità e della densità del liquido;
- Le regole di miscelazione non devono impiegare più di un singolo parametro di interazione binaria, parametro indipendente da temperatura, pressione e composizione
- L'equazione deve essere applicabile a tutti i calcoli delle proprietà dei fluidi utilizzati nell'ambito dei processi che utilizzavano gas naturale

In particolare è stato modificato il termine di pressione relativo all'attrazione intramolecolare, sia per quanto riguarda il numeratore (la funzione di temperatura) che il denominatore (la funzione di volume), infatti cambiano Θ , δ , ε :

$$\delta = 2b \quad ; \quad \varepsilon = -b^2 \quad ; \quad \Theta = a(T) \quad ; \quad \mu = b = \text{cost} \quad (1.43)$$

Per cui si ottiene la seguente equazione:

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} = \\ &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V^2 + 2Vb - b^2)} \end{aligned} \quad (1.44)$$

Come per la RKS solo il termine 'b' rimane costante mentre 'a' è variabile nel campo di lavoro:

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T_R, \omega) \quad ; \quad b(T) = b(T_c) = \text{cost} \quad (1.45)$$

Esprimendo l'equazione PR in termini di fattore di comprimibilità ¹² si ottiene la seguente:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (1.46)$$

Dove si nota con facilità che si tratta ancora di una cubica nella variabile Z . Per effettuare il setting della (1.46) vengono imposte anche in questo caso le condizioni (1.27) nell'intorno del punto critico, come già fatto per le (1.24) e (1.42), ottenendo i valori delle costanti $a(T_c)$, $b(T_c)$, Z_c :

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (1.47)$$

¹²sostituendo come già fatto per le CEoS di VdW e RKS il valore di Z nell'equazione cubica

$$b(T_c) = 0,07780 \frac{RT_c}{p_c} \quad (1.48)$$

$$Z_c = 0,307 \quad (1.49)$$

La funzione adimensionale $\alpha(T_R, \omega)$ è simile a quella presentata per la RKS da Soave (nella sezione 1.0.2) con l'equazione 1.36. Essa è stata trovata imponendo l'equilibrio delle fasi espresso nella (1.14). Per soddisfare questa condizione sono state calcolate le fugacità di liquido e vapore con la formula (1.21), nella quale è stato introdotto il legame tra la pressione e Z ; per una sostanza pura vale la seguente:

$$\ln \Phi = \ln \frac{f}{p} = Z - 1 - \ln Z - B - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \quad (1.50)$$

Inserendo le due radici di Z ottenute risolvendo la (1.46) si hanno due differenti valori dei coefficienti di fugacità: quindi deve essere effettuato un calcolo (con metodo di Newton ed utilizzando le rilevazioni sperimentali) che converga su due valori uguali di f_i^V ed f_i^L . Il risultato è la funzione seguente:

$$\alpha^{1/2} = 1 + k_{PR}(1 - T_R^{1/2}) = 1 + k \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \right) \quad (1.51)$$

Il fattore k_{PR} viene calcolato ancora con una polinomiale di secondo grado in ω ma in questo caso vengono utilizzati *diversi coefficienti* rispetto alla 1.38:

$$k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (1.52)$$

In figura 1.3 viene mostrato l'andamento della funzione α al variare della temperatura, per l'azoto, l'ossigeno e l'argon; in tabella 1.1 sono invece indicati i valori del fattore di acentricità per alcuni fluidi.

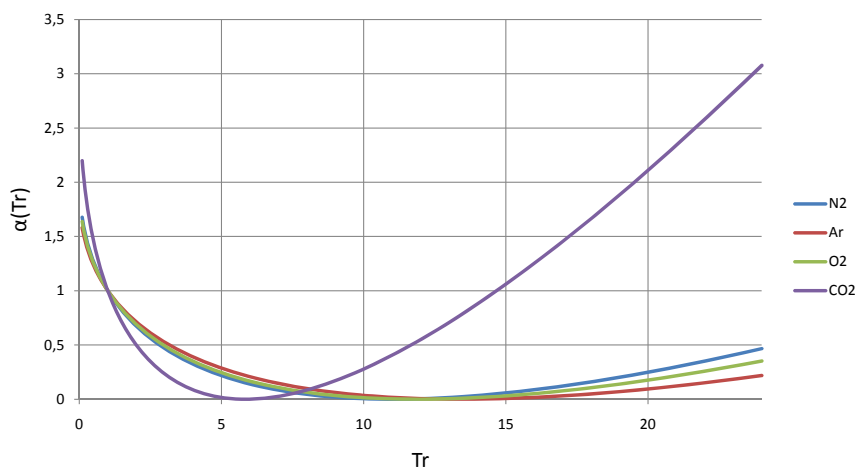
La funzione α tende a zero per valori della temperatura ridotta attorno a $T_R \approx 10$ per N_2 , O_2 , Ar e per $T_R \approx 5$ per la CO_2 : per valori sufficientemente elevati della temperatura ridotta è necessario che la funzione tenda a zero, in modo che il termine attrattivo tenda ad un valore nullo, e l'equazione diventi quella di un gas perfetto.

L'equazione PR è quindi molto simile alla RKS sia nella sua forma più generale che nella scelta della funzione $\alpha(T_R; \omega)$. Essa può essere utilizzata per stimare con affidabilità il comportamento volumetrico di fluidi poco polari (l'ossigeno liquido è leggermente polare) e leggeri, dal CH_4 alla CO_2 , dall' O_2 all' Ar .

Tabella 1.1: Tabella con i valori ω dei fluidi che compongono l'aria

Nome	simbolo	ω^{13}	k (PR)
azoto	N_2	0.0372	0,431638546
ossigeno	O_2	0.0222	0,408745145
argon	Ar	0.001	0,37618199
anidride carbonica	CO_2	0.2239	0,706420598

Figura 1.3: Andamento della funzione 'alfa' con la temperatura ridotta; si nota che il suo valore tende a zero per valori sufficientemente elevati della stessa (per cui diventa valida l'ipotesi di gas perfetto)



Confronto fra l'equazione R-K-S e l'equazione P-R

Secondo gli stessi ricercatori Peng e Robinson¹⁴ 'l'equazione funziona come o meglio della RKS in tutti i casi in cui si deve operare con gas naturale oppure con idrocarburi comunemente impiegati nelle applicazioni tecniche'. Nelle tabelle 1.2 e 1.3 sono presentati i risultati ottenuti utilizzando le due CEoS di Peng-Robinson e di Redlich-Kwong-Soave per alcune specie gassose allo stato puro, tra le quali l'azoto e l'anidride carbonica, specie di interesse in questo lavoro.

Con le equazioni 1.53 1.54 1.55 sono stati calcolati i tre tipi di errori più indicativi, sia in termini assoluti che relativi¹⁵. I valori ottenuti dalle CEoS sono stati confrontati con i dati sperimentali presenti in letteratura; con il termine d_i si indica appunto l'errore i -esimo tra il modello di predizione

¹⁴In 'A New Two-Constant Equation of State', 1976

¹⁵indicare cosa si intende per errore relativo... a che cosa?

Tabella 1.2: Tabella con errori assoluti nella stima dell'equilibrio vapore liquido

		Errore Assoluto [psia]					
		AAD		BIAS		RMS	
sost.	n°pt	SRK	PR	SRK	PR	SRK	PR
CO2	30	2.77	1.95	2.73	-0.82	3.87	2.44
N2	17	0.74	0.38	0.60	-0.10	1.07	0.48
C1	28	3.08	1.82	2.82	1.72	4.31	2.83
C2	27	1.12	0.58	0.87	-0.58	1.38	0.65

Tabella 1.3: Tabella con errori relativi nella stima dell'equilibrio vapore liquido

		Errore Relativo [%]					
		AAD		BIAS		RMS	
sost.	n°pt	SRK	PR	SRK	PR	SRK	PR
CO2	30	0.53	0.62	0.50	-0.49	0.63	0.71
N2	17	0.56	0.31	0.00	-0.02	0.75	0.37
C1	28	1.44	0.66	0.47	0.38	1.67	0.67
C2	27	0.70	0.34	-0.10	-0.34	0.95	0.38

e la rilevazione sperimentale (nelle condizioni termodinamiche corrispondenti).

$$AAD^{16} = \frac{\sum_{i=1}^N |d_i|}{N} \quad (1.53)$$

$$BIAS^{17} = \frac{\sum_{i=1}^N d_i}{N} \quad (1.54)$$

$$RMS^{18} = \frac{\sum_{i=1}^N d_i^2}{N} \quad (1.55)$$

Per descrivere il comportamento dell'aria, miscela di gas leggeri (Ossigeno, Azoto, Argon) ed essenzialmente apolari (o poco polari, nel caso dell'ossigeno nella fase liquida) è consigliabile una scelta del modello predittivo tra le equazioni cubiche di stato. Premettendo che l'equazione di Van der Waals ha

¹⁶AAD: 'Average Absolute Deviation'; rappresenta una dispersione statistica di probabilità; essa si calcola come la somma di tutte le deviazioni assolute mediata sul numero di punti del set di dati sperimentali

¹⁷Errore sistematico del modello considerato

¹⁸deviazione definizione in italiano inserire!

un ruolo ormai puramente didattico-storico e che tutte le cubiche presentano vantaggi nel calcolo matematico (buon compromesso tra risultati e velocità di calcolo), la scelta ricade tra le versioni RKS e PR, entrambe CEO_S a *tre parametri*.

La versione RK riproposta da Soave presenta notevoli limiti nella stima del comportamento in fase liquida, dato che non è stata studiata per assolvere a tale compito (era uso utilizzare altre equazioni per modellizzare la fase liquida). La versione PR è stata migliorata volutamente per stimare la fase liquida, e, come si può vedere nel paragrafo precedente, presenta quasi sempre una diminuzione degli errori, sia assoluti che relativi.

La stessa scelta è stata fatta ne [10] dove tuttavia si considera una miscela ternaria di ossigeno, azoto ed anidride carbonica (l'anidride carbonica è debolmente polare). In ogni caso attraverso quest'ultima pubblicazione è possibile verificare che il valore del parametro di interazione binaria tra azoto e ossigeno è lo stesso di quello preso nel programma di calcolo.

In conclusione, per descrivere il comportamento dell'aria nelle condizioni specificate è possibile adottare il modello Peng Robinson con i seguenti parametri di interazione binaria: Per una verifica è possibile consultare i

Tabella 1.4: parametri di interazione binaria utilizzati dal programma di calcolo (AspenPlus, vedi 3.0.9)

coppia di fluidi	Kij
Ossigeno-Azoto	-0,011900
Azoto-Argon	-2,600E-3
Ossigeno-Argon	0,0104

valori sperimentali (seppur pochi) presentati ne [9].

La procedura di calcolo del comportamento volumetrico con le CEO_S

Ipotizzando di voler utilizzare una equazione di stato per descrivere sia la fase vapore che quella liquida, la procedura di calcolo del comportamento volumetrico può essere seguita una volta che si ha a disposizione il set di dati chimico-fisici del sistema, nonché la composizione della miscela e le condizioni termodinamiche di interesse (temperatura e pressione). Supponendo già noti tutti questi elementi bisogna:

1. trovare le costanti $a(T_C)_i$ e $b(T_C)_i$ per ognuno dei componenti della miscela, note le temperature critiche;

2. calcolare il valore di $a(T)_i = \left(\alpha(T)a(T_C) \right)$ per ognuno dei componenti del sistema, nota la temperatura e scelta l'opportuna relazione tra α e la temperatura stessa;
3. calcolare il valore della funzione $a(T)_{mix}$ scegliendo una opportuna regola di miscelazione, in funzione anche del tipo di miscela;
4. calcolare il valore della costante b_{mix} attraverso le regole di miscelazione, tenendo conto anche in questo caso della composizione della miscela;
5. trovare il valore delle grandezze $A = A(a(T)_{mix})$ e $B = B(b_{mix})$ definite nell'equazione di stato ...;
6. risolvere l'equazione di stato, trovando tre soluzioni-radici. Se il sistema è nello stato bifase si ottengono due soluzioni reali ed una senza significato fisico; se il sistema è nello stato supercritico allora si ottengono due soluzioni complesse coniugate ed una reale;
7. si sostituiscono le due soluzioni trovate, una attribuibile alla fase liquida e l'altra alla fase vapore, nell'equazione che permette di calcolare Φ_i (per ognuno dei componenti), calcolando poi i due valori di quest'ultimo, Φ_i^V e Φ_i^L ;
8. si impone un bilancio per ognuno dei componenti e si trovano le costanti di vaporizzazione (all'equilibrio), definite come $K(T)_i = y_i/x_i = \Phi_i^L/\Phi_i^V$. Esse saranno necessarie per l'analisi della distillazione e per la rappresentazione della curva di equilibrio, al paragrafo ...

Regole di miscelazione per l'equazione PR

Per utilizzare l'equazione PR¹⁹ nelle stime di miscele di più componenti è necessario stabilire delle regole di miscelazione che tengano conto del fatto che in una miscela di gas reali si ha l'interazione tra molecole diverse fra loro in termini di tipologia, dimensioni (quindi covolume), polarità. Per questo motivo le costanti adimensionali trovate per le sostanze pure devono essere sostituite dalle costanti adimensionali di miscela, ottenute come somme pesate rispetto alle concentrazioni dei componenti. Il coefficiente a viene quindi sostituito dal coefficiente a_{mix} che si calcola nel seguente modo:

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (1.56)$$

¹⁹anche le altre equazioni cubiche necessitano di regole di miscelazione

dove a_{ii} e a_{jj} si indicano le costanti per gli elementi generici i-esimo e j-esimo, presi puri²⁰. Con a_{ij} si indica invece il parametro generico relativo al sistema i-esimo + j-esimo componente; esso può essere calcolato con le seguenti possibili equazioni:

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij})a_i^{1/2}a_j^{1/2} \quad (1.57)$$

$$a_{ij} = \frac{a_{ii} + a_{jj}}{2} \quad (1.58)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii}a_{jj}} \quad (1.59)$$

$$a_{ij} = \sum_i y_i a_i \quad (1.60)$$

$$a_{ij} = \left(\sum_i y_i \sqrt{a_i} \right) \quad (1.61)$$

Se si ha una miscela bisogna considerare che quest'ultima è composta da NC componenti, per cui si avranno NC equazioni di equilibrio del tipo (1.14). Il calcolo allora si complica in quanto devono essere verificate tutte le equazioni del sistema nello stesso momento. Per un componente di miscela il coefficiente di fugacità si calcola con la seguente formula:

$$\log \frac{f_k}{x_k P} = \frac{b_k}{b_{mix}}(Z - 1) - \ln Z - B - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_i X_i a_{ik}}{a_{mix}} - \frac{b_k}{b_{mix}} \right) \ln \frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \quad (1.62)$$

Si nota che si tratta di una equazione analoga alla 1.50 infatti essa deriva ancora dalla sostituzione della dipendenza tra Z e la pressione nella equazione (1.21), ma in questo caso per ogni singolo componente. In conclusione, devono essere scelte delle opportune regole di miscelazione in modo che il risultato fornito utilizzando la (1.51), calcolata prendendo in considerazione fluidi puri, abbia una approssimazione soddisfacente anche per le miscele.

E' stata scelta l'equazione 1.57²¹, già utilizzata con successo da Zudkevitch e Joffe (1970) nella loro variante dell'equazione di Redlich-Kwong. Il termine δ_{ij} , spesso chiamato k_{ij} , è un fattore sperimentale relativo al sistema binario di cui si è già accennato.

²⁰bisogna considerare n coefficienti del tipo a_{nn} dove 'n' è il numero di componenti della miscela

²¹come indicato dagli stessi Peng e Robinson ne 'A new equation of state'

Il valore della costante $b(T) = b(T_c) = cost$ si calcola invece con la seguente sommatoria:

$$b_{mix} = \sum_i x_i b_i \quad (1.63)$$

Una volta che sono noti $a(T)$ e b si opera come se la miscela fosse un fluido puro, per cui si segue la procedura indicata al paragrafo ...

1.0.3 Calcolo delle proprietà termodinamiche dell'aria

Si considera un sistema chiuso contenente una miscela di gas reali. Una generica funzione termodinamica può essere calcolata come la somma del suo valore calcolato in condizioni scelte come riferimento e di un valore residuo. Generalmente le condizioni di riferimento sono per comodità quelle di:

- Temperatura del sistema (T);
- pressione pari a 1 atm;
- miscela composta da gas perfetti.

Di seguito vengono presentate le correzioni da apportare ad alcune importanti funzioni termodinamiche di stato.

Per l'energia libera di Helmholtz, definita con A :

$$A - A^0 = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \frac{V}{V^0} \quad (1.64)$$

Per l'energia libera di Gibbs:

$$\begin{aligned} G - G^0 &= A - A^0 + RT(Z - 1) \\ &= - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \frac{V}{V^0} + RT(Z - 1) \end{aligned} \quad (1.65)$$

Per le grandezze termodinamiche principali, entropia ed entalpia:

$$\begin{aligned} S - S^0 &= - \left[\frac{\delta(A - A^0)}{\delta T} \right]_V = \\ &= \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\delta P}{\delta T} \right)_V - \frac{R}{V} \right] dV + R \ln \frac{V}{V^0} \end{aligned} \quad (1.66)$$

$$\begin{aligned} H - H^0 &= (A - A^0) + T(S - S^0) + RT(Z - 1) = \\ &= - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \frac{V}{V^0} + T(S - S^0) + RT(Z - 1) \end{aligned} \quad (1.67)$$

Le formule sopra riportate dovranno essere utilizzate nel calcolo e nell'analisi del comportamento dell'aria nelle condizioni previste dalla distillazione criogenica; in ognuna di esse deve essere ancora sostituita la funzione che lega il fattore di comprimibilità alle altre grandezze. Scegliendo come equazione di stato quella di Peng-Robinson ed introducendo la relazione tra Z e le altre grandezze si ottiene in definitiva:

$$A - A^0 = \frac{a}{b\sqrt{u^2 - 4w}} \ln \frac{2Z + B(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z + B(u + \sqrt{u^2 - 4w})} - RT \ln \frac{Z - B}{Z} - RT \ln \frac{V}{V^0} \quad (1.68)$$

$$S - S^0 = - \left[\frac{\delta(A - A^0)}{\delta T} \right]_V = - \frac{1}{b\sqrt{u^2 - 4w}} \frac{\delta a}{\delta T} \ln \frac{2Z + B(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z + B(u + \sqrt{u^2 - 4w})} + RT \ln \frac{Z - B}{Z} + RT \ln \frac{V}{V^0} \quad (1.69)$$

con la derivata della funzione $a(T) = a(T_c)\alpha(T)$ che da la seguente:

$$\frac{\delta a}{\delta T} = -R \left(\frac{0.45724}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_i \sum_j y_i y_j (1 - K_{ij}) \cdot \left[f_{\omega_j} \text{sqr}t \frac{a_i T_{cj}}{P_{cj}} + f_{\omega_i} \text{sqr}t \frac{a_j T_{ci}}{P_{ci}} \right] \quad (1.70)$$

le altre grandezze si calcolano ancora a partire dai termini di correzione dell'entropia e dell'energia libera di Helmotz, secondo le formule (1.65) e (1.67). E' ovvio che se l'equazione PR viene considerata valida anche per la fase liquida le formule soprastanti sono valide anche per essa, sostituendo il valore Z della suddetta fase.

1.0.4 il coefficiente di Joule-Thomson per l'aria

Si definisce coefficiente di Joule-Thomson il coefficiente angolare della tangente alle curve isoentalpiche nel piano p-T. perciò per definizione:

$$C_{J-T} = \left(\frac{\delta T}{\delta p} \right)_h \quad (1.71)$$

Le caratteristiche di C_{J-T} possono essere evidenziate esprimendo tale parametro in funzione del volume specifico e del calore specifico, entrambe grandezze di grande interesse quando si considerano fluidi o miscele reali. Perciò si procede esprimendo il differenziale dell'entalpia:

$$dh = \left(\frac{\delta h}{\delta T}\right)_p dT + \left(\frac{\delta h}{\delta p}\right)_T dp = c_p dT + \left(\frac{\delta h}{\delta p}\right)_T dp = 0 \quad (1.72)$$

Quindi si può scrivere che:

$$\left(\frac{\delta h}{\delta p}\right)_T = -c_p \left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_h \quad (1.73)$$

ma dalle seconda equazione di Maxwell:

$$\left(\frac{\delta h}{\delta p}\right)_T = -T \left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p + v \quad (1.74)$$

Mettendo a sistema la (1.73) con la (1.74) si ottiene infine che:

$$\left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_h = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p - v \right] \quad (1.75)$$

Si nota che se si sostituisce nella (1.75) la dipendenza tra il volume specifico e la temperatura per un gas perfetto il secondo membro sarebbe nullo per cui l'intero coefficiente lo sarebbe a sua volta: ciò significa che per una espansione isoentalpica (salto negativo di pressione) la temperatura rimane inalterata. Invece per un gas reale il secondo membro si annulla solo in un punto, che viene chiamato punto di inversione, mentre esistono due campi dove il coefficiente C_{J-T} è rispettivamente negativo e positivo. Nel secondo caso, per una variazione in negativo della pressione (una espansione isoentalpica) si dovrebbe avere una variazione in negativo anche della temperatura. Questo effetto viene sfruttato in tutti i sistemi refrigeranti e sarà di enorme utilità nel funzionamento dell'intero sistema di separazione dell'aria.

In figura ?? viene rappresentato per l'ossigeno l'andamento sul piano T-p della curva di inversione, cioè dell'insieme di punti (coppie di valori p-T) per cui il coefficiente di Joule-Thomson risulta pari a zero. Si nota che alla pressione ambiente (pari ad 1 atm) il campo entro il quale il coefficiente rimane positivo è molto ampio e copre valori di temperatura da circa 100K oltre i 700K. Quindi se si fa espandere una corrente di ossigeno che si trova alla pressione ambiente ed a una temperatura compresa tra 200K e 600K si ottiene una diminuzione della stessa.

In tabella 1.5 vengono indicate le temperature massime di inversione per i fluidi di interesse in questo lavoro; si nota che per l'aria in particolare, e per

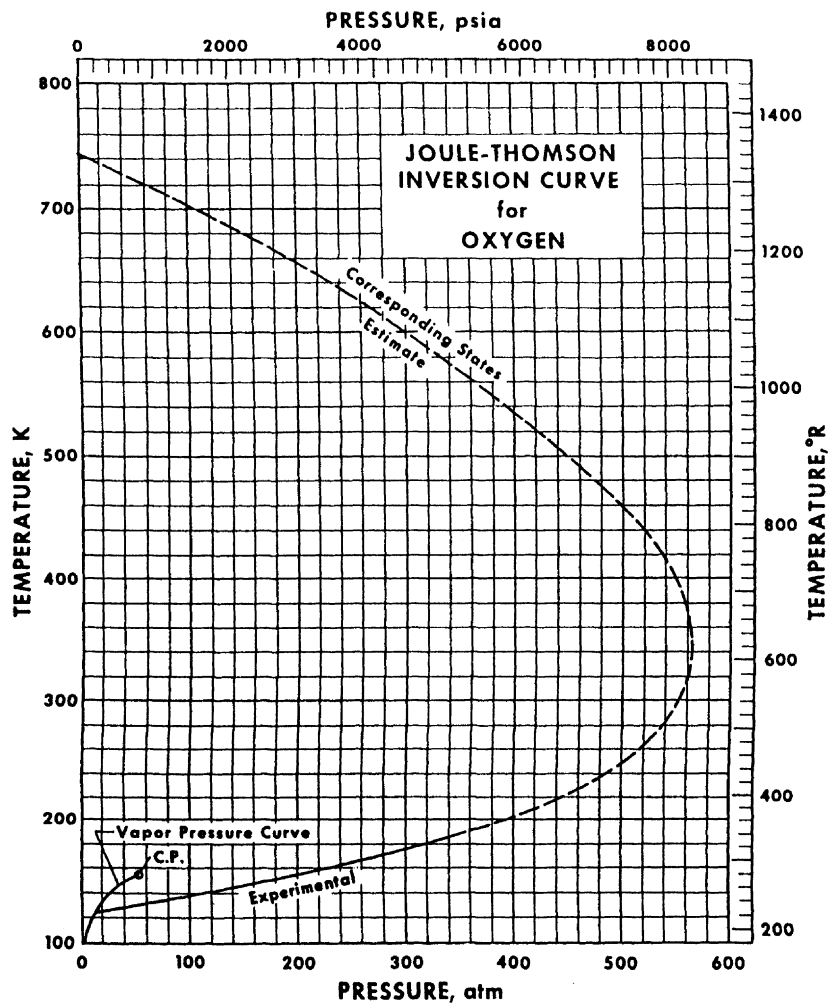


Tabella 1.5: Temperature massime di inversione

fluido	T(K)	T(°C)
Ossigeno	761	488
Argon	722	449
Azoto	622	349
Aria	603	330

ognuno dei gas che sono presenti, il valore della temperatura di inversione è sufficientemente alto, per cui effettuando una espansione isoentalpica alle temperature e pressioni di lavoro si avrebbe necessariamente una diminuzione della temperatura. In conclusione il raffreddamento eseguito sui flussi prima che questi ultimi raggiungano le colonne non è vincolato all'effetto JT perchè questo ha luogo già alla temperatura ambiente, per i fluidi di interesse.

1.0.5 La distillazione

L'obiettivo di questa sezione è quello di approfondire le caratteristiche della distillazione dell'aria nei suoi vari aspetti, sia per quanto riguarda la disposizione dei vari feed alle colonne, sia per quanto riguarda le caratteristiche tecniche delle colonne stesse.

Innanzitutto deve essere frazionata una miscela dalla quale sono già stati estratti il vapor d'acqua e l'anidride carbonica (H_2O e CO_2), e nella quale i gas in concentrazioni maggiori sono N_2 , O_2 e Ar . Come si può notare dalle schede dei tre fluidi, presentate nel paragrafo a pagina xiii, le caratteristiche di Argon e Ossigeno sono molto simili, per cui la separazione fra queste due specie risulta essere più onerosa.

La separazione avviene inoltre a temperature molto basse, intorno ai $-180^\circ C$ per cui risultano difficilmente realizzabili dei condensatori in testa alle colonne, perchè essi necessiterebbero di una corrente fluida a temperatura inferiore a quella del gas da condensare.

Per questi e altri motivi la distillazione dell'aria è una procedura che consuma molta energia e pesa molto sui cicli termodinamici a cui è collegata.

Il bilancio materiale nelle colonne di distillazione ed il rapporto di riflusso

Si considera la figura 1.4 in cui viene rappresentata schematicamente una porzione di colonna composta da tre piatti consecutivi. Si hanno due flussi che attraversano la colonna, il flusso di vapore e quello di liquido. Mentre essi

attraversano la colonna scambiano fra di loro sia massa che energia termica per mezzo della superficie di contatto offerta dalla struttura dei piatti.

Tenendo come riferimento la concentrazione di uno dei componenti della

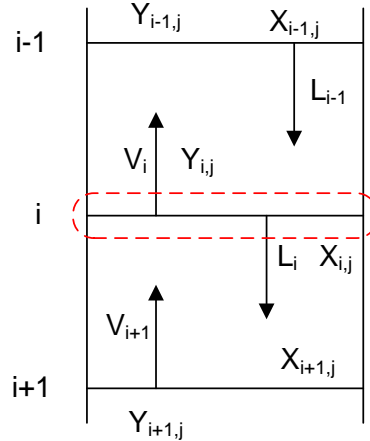


Figura 1.4: sezione generica di una colonna di distillazione, utile per definire le convenzioni nella denominazione degli stadi

miscela (a scelta), indicato come componente j-esimo, si suppone che la portata di vapore in uscita, con concentrazione $y_{i,j}$, si trovi in equilibrio con la portata di liquido a sua volta in uscita, che possiede una concentrazione $x_{i,j}$. L'assunzione che non esista un equilibrio completo esula dallo scopo di questo lavoro, nonostante si tratti di una assunzione più realistica.

In pratica per il componente j-esimo vale l'equilibrio delle fugacità all'uscita dal piatto:

$$f_k^V = f_k^L \quad (1.76)$$

Si considera ora la figura 1.5 nella quale viene schematizzata una colonna che ha un solo Feed in ingresso, un distillato ed un flusso 'bottom' in uscita.

A livello globale vale che la somma del flusso di distillato e del flusso 'bottom' sia pari alla portata in ingresso nella colonna:

$$F = D + B \quad (1.77)$$

Lo stesso tipo di bilancio è valido anche per ognuno dei componenti della miscela; in particolare per il fluido j-esimo:

$$F x_{F,j} = D x_{D,j} + B x_{B,j} \quad (1.78)$$

Se si prende con una superficie di controllo la testa della colonna (sz1), compreso il condensatore si possono scrivere le seguenti equazioni di bilancio

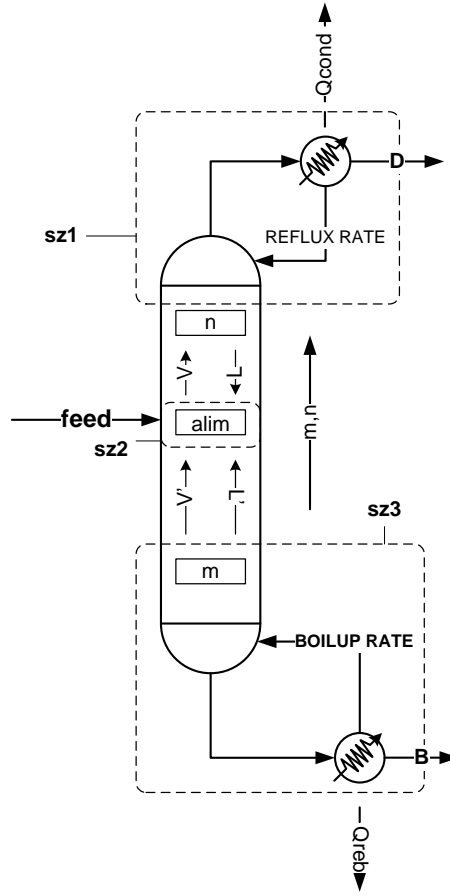


Figura 1.5: colonna generica di distillazione con una sola alimentazione

di massa:

$$\begin{cases} D = V_{n+1} - L_n \\ Dx_{D,j} = V_{n+1}y_{n+1,j} - L_nx_{n,j} \end{cases}$$

Lo stesso sistema si può scrivere anche per la coda della colonna (sz3):

$$\begin{cases} B = L_m - V_{m+1} \\ Bx_{B,j} = L_mx_{m,j} - V_{m+1}y_{m+1,j} \end{cases}$$

Combinando le equazioni nei due sistemi è possibile ottenere le linee operative della colonna:

$$\left(y_{n+1} \right)_j = \left(\frac{D}{V_{n+1}}x_D + \frac{L_n}{V_{n+1}}x_n \right)_j \quad (1.79)$$

$$\left(y_{m+1} \right)_j = \left(\frac{L_m}{V_{m+1}}x_m + \frac{B}{V_{m+1}}x_B \right)_j \quad (1.80)$$

Con x_D e x_B che sono le concentrazioni del componente j-esimo di riferimento rispettivamente nel distillato e nel flusso estratto in coda alla colonna.

In pratica si tratta di funzioni che descrivono l'andamento della concentrazione (attraverso linee spezzate nel piano $(x_j; y_j)$) del componente j-esimo lungo la colonna, in funzione dei rapporti delle portate che la attraversano.

Si sottolinea che sono state trovate due linee operative di colonna in quanto si ha un solo flusso in ingresso. In genere vale la regola che per n flussi in ingresso si abbiano (n+1) linee operative. Si nota inoltre che i valori L_n , L_m , V_{n+1} e V_{m+1} non sono generalmente costanti, tuttavia è possibile ritenerli tali se sono valide alcune ipotesi, come si vedrà più avanti.

Il bilancio energetico in colonna

Nell'analisi di una colonna di distillazione risulta necessario tener conto anche dei bilanci energetici, in quanto essi possono fornire informazioni utili a semplificare il modello termodinamico. Il bilancio per l'intera colonna è il seguente:

$$FH_F + Q_R = DH_D + BH_B + Q_C + Q_{amb} \quad (1.81)$$

Dove Q_R è la potenza termica scambiata al ribollitore, Q_C la potenza termica scambiata al condensatore e Q_{amb} la potenza termica scambiata con l'ambiente. Considerando ancora i due tronchi superiore ed inferiore e la sezione di alimentazione si ottengono le equazioni seguenti:

$$V_n H_n^V = L_{n-1} H_{n-1}^L + DH_D + Q_C \quad (\text{tronco superiore}) \quad (1.82)$$

$$V_{n+1} H_{n+1}^V + L_{n-1} H_{n-1}^L = V_n H_n^V + L_n H_n^L \quad (\text{sezione } n\text{-esima}) \quad (1.83)$$

$$L_{m-1} H_{m-1}^L + Q_R = V_m H_m^V + BH_B \quad (\text{tronco inferiore}) \quad (1.84)$$

in molti casi è lecita una semplificazione sul bilancio entalpico che consiste nel ritenere che per la qualità dei componenti della miscela e per l'entità modesta delle differenze di temperatura fra piatti adiacenti, le entalpie molari in fase liquida e vapore siano indipendenti dal piatto considerato, cioè sia ipoteticamente valido che:

$$H_{n+1}^V = H_n^V = H_{n-1}^V \quad H_{n+1}^L = H_n^L = H_{n-1}^L \quad (1.85)$$

Con tale ipotesi le equazioni di bilancio al piatto n-esimo assumono la forma:

$$V_{n-1} - V_n = L_n - L_{n+1} \quad (1.86)$$

$$H^V(V_{n-1} - V_n) = H^L(L_n - L_{n+1}) \quad (1.87)$$

Si deduce che essendo ovviamente $H^V = H^L$ allora deve essere che:

$$V_{n-1} = V_n = V \quad e \quad L_n = L_{n+1} = L \quad (1.88)$$

Per cui le due spezzate caratteristiche delle condizioni operative della colonna, rappresentate dalle equazioni (1.79) e (1.80), diventano delle rette nel piano $(x_j; y_j)$.

il rapporto di riflusso

Si può definire un nuovo parametro adimensionale caratteristico del funzionamento delle colonne di distillazione, esso viene chiamato Rapporto di riflusso ed è indicato con R :

$$R = \frac{L_1}{D} \quad (1.89)$$

Dove con L_1 si indica il valore della portata che viene rimandata in colonna dal condensatore. Se viene accettata l'ipotesi di portate costanti allora il rapporto di riflusso può essere riscritto come rapporto fra la portata di liquido e quella di distillato:

$$R = \frac{L}{D} \quad (1.90)$$

Quindi si possono riscrivere anche le equazioni delle rette di lavoro (sempre accettando l'ipotesi di portate costanti):

$$\left(y_{n+1} \right)_j = \left(\frac{R}{R+1} x_D + \frac{1}{R+1} x_n \right)_j \quad (1.91)$$

$$\left(y_{m+1} \right)_j = \left(\frac{L_m}{V_{m+1}} x_m + \frac{B}{V_{m+1}} x_B \right)_j \quad (1.92)$$

Attraverso questa scrittura semplificata è possibile notare che il coefficiente angolare delle rette è dipendente dal rapporto di riflusso appena definito. Tuttavia se l'ipotesi di portate costanti non potesse essere verificata le spezzate avrebbero comunque un andamento ancora dipendente da tale parametro.

costruzione della q-line

Il feed che raggiunge in ingresso una colonna di frazionamento si trova in condizioni termodinamiche che generalmente sono scelte in fase di progetto e che causano variazioni sia nelle portate che nelle entalpie di vapore e di liquido. Anche l'apporto di calore è da considerarsi alla stessa stregua di un feed di massa in quanto esso produce gli stessi effetti dal punto di vista termico. Quindi, bisogna tener conto di due aspetti:

- apporto di massa;
- apporto di energia.

Si definisce come q il fattore entalpico dell'alimentazione e si calcola come la frazione dell'alimentazione che fa variare la portata di liquido lungo la colonna:

$$qF = L^I - L \quad (1.93)$$

Quindi vale la cosa complementare per la frazione rimanente del *feed*:

$$(1 - q)F = V^I - V \quad (1.94)$$

Se si effettua un bilancio entalpico nel piatto di alimentazione e si mette a sistema con le (1.93) e (1.94) si ottiene la seguente formula, utilizzata comunemente per il calcolo di q :

$$q = \frac{H_V - H_F}{H_V - H_L} \quad (1.95)$$

Dove H_F è l'entalpia molare dell'alimentazione, mentre H_V è l'entalpia molare dell'alimentazione calcolata allo stato di vapore saturo alla pressione della colonna, infine H_L è l'entalpia molare dell'alimentazione calcolata allo stato di liquido saturo alla pressione della colonna. Quindi si possono avere i seguenti casi notevoli:

- $q = 1$ se l'alimentazione è liquido bollente ($H_F = H_L$);
- $q = 0$ se l'alimentazione è vapore saturo ($H_F = H_V$);
- $q < 0$ se l'alimentazione è vapore surriscaldato ($H_F > H_V$);
- $q > 1$ se l'alimentazione è liquido sottoraffreddato ($H_F < H_L$);
- $0 < q < 1$ se l'alimentazione è mista ($H_L < H_F < H_V$).

Mettendo a sistema l'equazione che definisce il *fattore* q e le equazioni che definiscono le curve (rette nel caso più semplificato) di lavoro si ottiene la seguente retta, detta *q-line*, che è l'insieme di punti di intersezione delle curve di lavoro di tronchi attigui, e che ha inclinazione dipendente dal *q-factor*:

$$y = \frac{q}{q - 1}x - \frac{z_F}{q - 1} \quad (1.96)$$

Si sottolinea che essendo presenti generalmente n alimentazioni ad ogni colonna devono essere ricavate n *q-line* ed $n + 1$ curve di lavoro.

E' possibile scrivere l'equazione della curva di lavoro inferiore all'alimentazione,

in funzione del rapporto di riflusso, delle condizioni di purezza in testa ed in coda e del q -factor:

$$y = \frac{\frac{RD}{F} + q}{\frac{RD}{F} + q - \frac{B}{F}} x - \frac{\frac{B}{F}}{\frac{RD}{F} + q - \frac{B}{F}} x_B \quad (1.97)$$

Essa è stata trovata mettendo a sistema le equazioni 1.90 a pagina 28, 1.92 a pagina 28, 1.94 nella pagina precedente e 1.93 nella pagina precedente.

costruzione della curva di equilibrio per l'aria

Come è già stato detto in precedenza si ipotizza che in ogni piatto le portate di liquido e di vapore contengano concentrazioni tali per cui per ogni componente sia verificato l'equilibrio delle fugacità : all'uscita di ogni piatto non si ha più scambio di massa tra le due correnti. Si vuole allora definire nel piano $(x_j; y_j)$ l'insieme dei punti di equilibrio che possono essere raggiunti dalle due correnti che attraversano i piatti della colonna.

Si impongono le relazioni di equilibrio:

$$y_{N_2} = K_{N_2} x_{N_2} \quad (1.98)$$

$$y_{O_2} = K_{O_2} x_{O_2} \quad (1.99)$$

$$y_{Ar} = K_{Ar} x_{Ar} \quad (1.100)$$

Per ogni composizione $x_{N_2} = x$ è possibile calcolare la temperatura di equilibrio (temperatura di bolla) con l'equazione seguente:

$$f(T) = \sum_i x_i K_i(T) = x_{N_2} K_{N_2}(T) + x_{O_2} K_{O_2}(T) + x_{Ar} K_{Ar}(T) = 1 \quad (1.101)$$

Nota la temperatura è possibile trovare i valori di K_{N_2} , di K_{O_2} e di K_{Ar} per cui si può mettere a sistema l'equazione (1.101) con le (1.98), (1.99) e (1.100) a dare le equazioni seguenti:

$$\begin{cases} y = y_{N_2} = K_{N_2} x_{N_2} \\ y_{O_2} = 1 - y_{N_2} - y_{Ar} \\ y_{Ar} = 1 - y_{N_2} - y_{O_2} \end{cases}$$

Dividendo tutte le equazioni del sistema precedente per la seconda si ottiene il seguente:

$$\begin{cases} y_{N_2} = y = \frac{\alpha_1(1-y_{Ar})x}{(1-x(1-\alpha_1)-x_{Ar})} \\ 1 = 1 \\ y_{Ar} = \frac{x_{Ar}\alpha_3(1-y)}{(1-x-x_{Ar}(a-\alpha_3))} \end{cases}$$

Si tratta di un sistema di due equazioni in quattro incognite, quindi non può essere ridotto ad una sola equazione di equilibrio in quanto si hanno ∞^2 soluzioni possibili. Nel caso le concentrazioni y_{Ar} e x_{Ar} vengano trascurate allora il sistema si riduce ad una sola equazione di equilibrio:

$$y_{N_2} = y = \frac{\alpha x}{1 - x(1 - \alpha)} \quad (1.102)$$

Dove con α si indica il rapporto:

$$\alpha(T) = \frac{K_{N_2}(T)}{K_{O_2}(T)} \quad (1.103)$$

Questo rapporto è ovviamente dipendente dalla temperatura dato che i

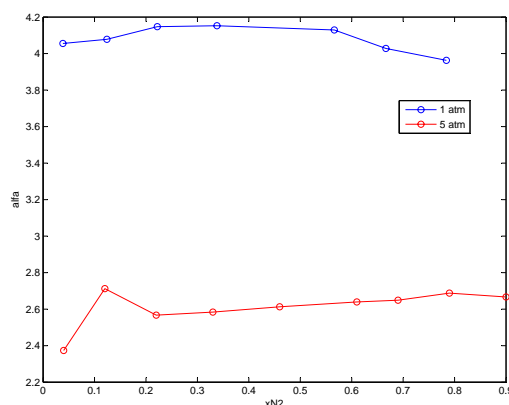


Figura 1.6: volatilità relative in funzione della pressione

coefficienti di attività lo sono a loro volta. La curva di equilibrio deve perciò essere rappresentata per punti; solitamente viene introdotta una ulteriore semplificazione che consiste nel considerare un valore α_m medio nell'intervallo di temperature di lavoro, in modo che la (1.103) diventi una iperbole nel piano $(y_{N_2}; x_{N_2})$. In figura 1.6 viene presentato il diagramma che mostra l'andamento della volatilità relative in funzione della concentrazione di azoto in fase liquida, per la miscela azoto-ossigeno su due livelli di pressione, 1 atm e 5 atm. Si nota che per 1 atm (pressione ambiente) $\alpha \approx 4$. Quindi sono stati scelti due valori medi, rispettivamente $\alpha = 3, 5$ e $\alpha = 4$, e le iperboli ottenute sono state confrontate con quella realistica ottenuta dai rilievi sperimentali della tabella 1.6 (figura 1.7): le due curve ideali approssimano abbastanza bene l'andamento della miscela azoto-ossigeno. Si deduce che è possibile semplificare il problema utilizzando $\alpha \approx 3, 8$. Per quanto riguarda l'aria essa è costituita in maniera preponderante da azoto e ossigeno, mentre la

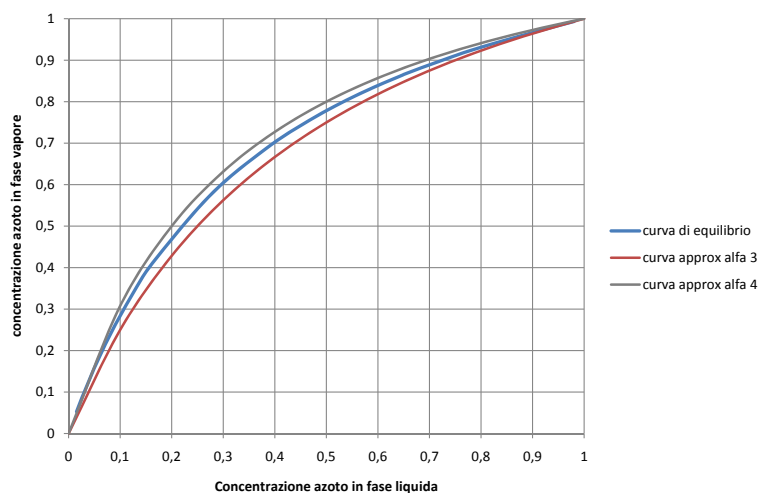


Figura 1.7: Curva di equilibrio approssimata con due iperboli con parametri α costanti rispettivamente di 3 e 4

Tabella 1.6: rilevazioni sperimentali delle condizioni di equilibrio per la miscela azoto-ossigeno

P	x	0.385	0.124	0.222	0.338	0.5662	0.6665	0.784	0.9190	
1 atm	y	0.1397	0.366	0.542	0.6795	0.8435	0.8895	0.9350	0.997	
P	x	0.04	0.12	0.22	0.33	0.46	0.61	0.69	0.79	0,9
5 atm	y	0.09	0.27	0.42	0.56	0.69	0.805	0.855	0.91	0.96

concentrazione di argon è di circa lo 0.9%. Per considerazioni preliminari si ribadisce che è possibile considerare la miscela come bi-componente e ritenere valida l'equazione (1.102).

In secondo luogo, come viene mostrato nel capitolo 3 si nota che le portate di liquido e vapore rimangono circa costanti, per cui è anche possibile trascurare in prima approssimazione le variazioni dei due flussi attraverso la colonna (sempre e solo per considerazioni preliminari e qualitative).

La scelta del numero di piatti ed il diagramma di McCabe Thiele

Il diagramma di McCabe-Thiele è il naturale punto di arrivo nell'analisi del funzionamento di una colonna nel caso la miscela sia bicomponente oppure approssimabile. Il diagramma può essere utilizzato sia con miscele ideali, per cui nell'equazione (1.102) il valore di α è costante per qualsiasi temperatura, sia con miscele non ideali, per le quali il diagramma viene solitamente creato

con l'ausilio di un programma di calcolo, in questo caso particolare Aspen Plus 2006©.

Le funzioni presentate nella sezione precedente possono essere rappresentate nel piano $(y_{N_2}; x_{N_2})$ così da poter trovare una configurazione tale da ottenere le purezze volute (sia nella corrente di distillato che in quella bottom), tenendo conto delle seguenti variabili operative:

1. rapporto di riflusso (R);
2. numero di piatti (N_{piatti}).
3. scelta del piatto di alimentazione (n_{alim});
4. q-line dell'alimentazione (sue condizioni termodinamiche)

In figura 1.8 viene presentato il suddetto diagramma per una generica separazione, nella quale sono state impostate le seguenti condizioni:

- miscela ideale bicomponente con feed di Ossigeno al 21% e Azoto al 79%;
- volatilità relativa $\alpha = 3,8$;
- fattore q dell'alimentazione pari a 0.8 (alimentazione bifase);
- purezze $x_B = 0,10$ e $x_D = 0,95$;
- rapporto di riflusso $R = 1,8$;

Con la linea rossa è stata rappresentata la curva di equilibrio, con la linea nera la retta a 45° ed infine con le linee blu le due rette operative.

Attraverso la rappresentazione grafica si nota che è stato possibile ricavare il numero di piatti da utilizzare per effettuare la separazione ipotizzata, in questo caso 7. Per disegnare la spezzata che rappresenta l'andamento delle concentrazioni nei piatti si deve partire dal condensatore. Se si ha un condensatore totale la composizione vapore all'uscita da esso sarà pari a quella liquida per cui:

$$\left(y_{N_2} \right)_{cond} = \left(x_{N_2} \right)_{cond} \quad (1.104)$$

Il piatto di testa avrà una composizione vapore pari a quella del riflusso mentre quella liquida è definita muovendosi in orizzontale sul diagramma sino ad incontrare la curva di equilibrio. A questo punto muovendosi con un segmento verticale (a parità di x) fino alla retta di lavoro si troverà la composizione del vapore entrante al piatto successivo, di cui si conosce la

composizione del liquido. La costruzione a gradini procede nello stesso modo fino a quando si ottiene un la corrente di liquido che soddisfa le specifiche di coda, avendo l'accortezza di appoggiarsi sulla retta di lavoro del tronco inferiore quando si oltrepassa il punto (x_F, y_F) . Si ottiene in questo modo una linea 'a gradini' dalla quale, noti tutti gli altri parametri²² è possibile dedurre il numero di piatti minimo per poter effettuare il processo. Si sottolinea che il ribollitore è uno stadio nel quale le fasi raggiungono l'equilibrio pertanto il punto di uscita da esso dovrà trovarsi sulla curva di equilibrio.

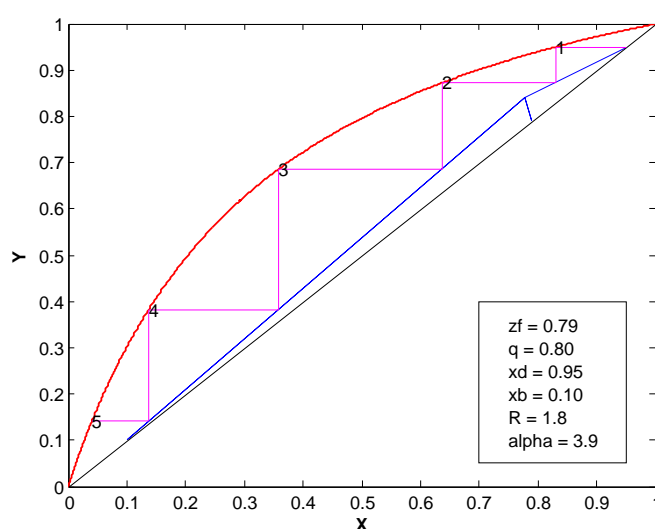


Figura 1.8: Esempio di diagramma di McCabe-Thiele

Il rapporto di riflusso è un parametro operativo di fondamentale importanza soprattutto nella fase di regolazione dei sistemi di frazionamento; se una colonna è già operativa è impossibile modificarne la struttura inserendo o togliendo piatti, ed è altrettanto difficile modificare il punto di alimentazione. In secondo luogo esso influisce direttamente sulle quantità di calore scambiate in testa ed in coda alla colonna: se il suo valore aumenta si ha nel contempo un aumento dei consumi energetici. Esiste un campo di valori in cui si può operare una variazione del parametro R , esso è delimitato solo inferiormente dal valore per cui le linee operative 'toccano' la curva di equilibrio, come mostrato in fig 1.9, nella quale viene proposto un ingrandimento nell'intorno del pinch; si nota che il numero di piatti è molto aumentato (teoricamente una volta raggiunto R_{min} il numero di piatti raggiunge il valore infinito). Quindi

²²vedi esempio di fig1.8

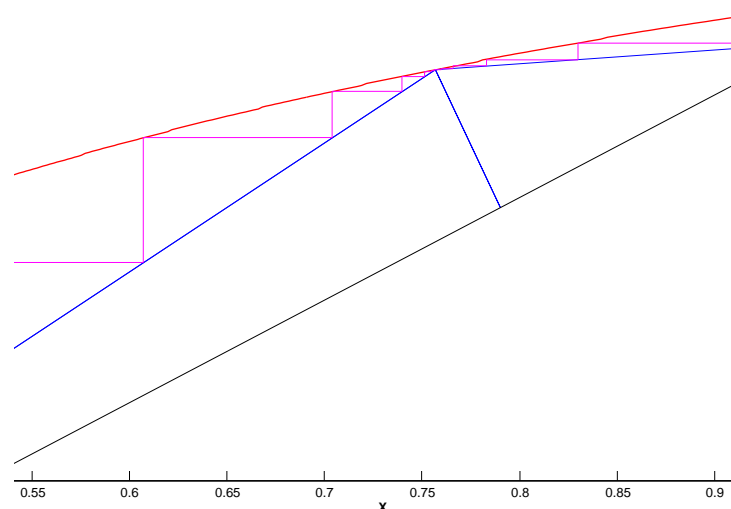


Figura 1.9: diagramma MCT di una separazione con rapporto di riflusso vicino a quello minimo (∞ stadi)

si ha:

$$\text{se } R \rightarrow R_{min} \quad : \quad N_{piatti} \rightarrow \infty \quad (1.105)$$

Il campo invece non è limitato superiormente perciò vale che:

$$\text{se } R \rightarrow \infty \quad : \quad N_{piatti} \rightarrow N_{MIN;piatti} \quad (1.106)$$

Questa condizione viene presentata in figura 1.10, dove si nota che le due linee operative tendono a ‘collassare’ sulla retta di riferimento a 45° per un valore molto alto di R .

I due esempi di variazione del rapporto R sono stati ottenuti mantenendo fissate le composizioni in uscita e facendo variare a seconda delle necessità il numero dei piatti; come è già stato detto questo approccio è puramente teorico poichè il numero di piatti nella realtà non può essere variato, mentre a dover cambiare saranno le composizioni in uscita.

Il numero di piatti è un parametro molto importante nella fase di progetto dell’impianto, infatti a parità di rapporto di riflusso esso incide sulle composizioni in uscita, in testa ed in coda alla colonna di separazione. Si può allora pensare di utilizzare una colonna con un enorme quantitativo di piatti per arrivare soddisfare con certezza i requisiti richiesti di purezza. Nella realtà la scelta dei piatti non è un problema banale in quanto presuppone l’analisi economica delle alternative: non è possibile scegliere un valore alto a piacere del numero di piatti perchè questo comporterebbe costi elevati.

D’altro canto, per quanto riguarda i sistemi ASU ed in particolar modo le

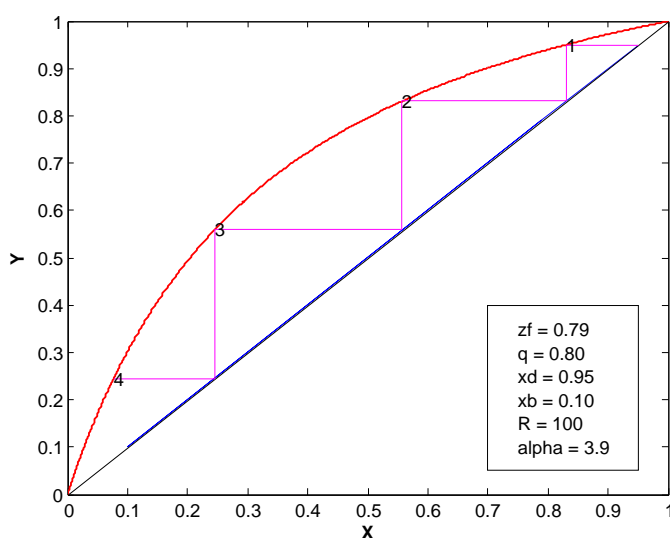


Figura 1.10: diagramma MCT di una separazione con rapporto di riflusso vicino a quello massimo (numero minimo di stadi teorici)

colonne di distillazione, il costo del singolo piatto di una colonna è diminuito costantemente nel tempo, anche per via del fatto che il materiale principalmente utilizzato è l'alluminio, per cui è possibile scegliere un valore sufficientemente elevato del numero di piatti senza far lievitare il costo di impianto.

Il posizionamento dell'alimentazione è un parametro operativo determinante in quanto ogni flusso in ingresso possiede temperatura e composizione determinate; risulterebbe infatti altamente sconveniente porre l'ingresso in un piatto che si trova in condizioni termodinamiche diverse: verrebbe spesa dell'energia che può essere risparmiata. Il posizionamento ottimale dell'alimentazione deve essere fatto al piatto che presenta delle composizioni di fase simili a quelle del feed, tenendo conto anche del grado di vaporizzazione di quest'ultimo. Per effettuare correttamente la scelta può essere utile utilizzare il diagramma McCabe; nella figura 1.8 si nota per esempio che l'alimentazione ha una composizione x_{N_2} pari a 0.79, perciò, tenendo conto del 'fattore q', il feed è stato posto al secondo piatto, giusto a cavallo dell'intersezione tra le linee operative e la q-line. sarebbe stato possibile anche porre l'alimentazione in un piatto successivo al secondo, in tal caso sarebbero stati necessari più piatti per ottenere gli stessi risultati, come viene mostrato nell'esempio generico di figura 1.11, che si riferisce ad un'altra separazione (sempre dell'aria). Guardando sempre la figura 1.11 si nota anche che l'intervallo dove è possibile inserire il 'feed' è compreso fra i punti A e B ottenuti dalle intersezioni tra

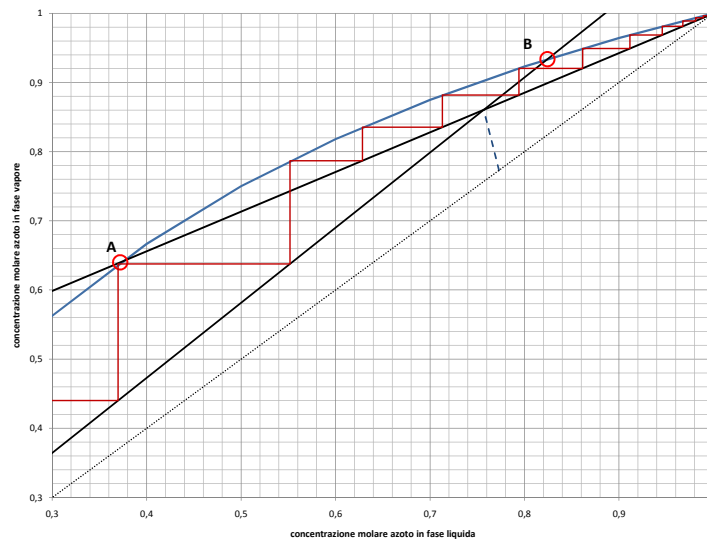


Figura 1.11: esempio di alimentazione scorretta

la curva di equilibrio e le due curve di lavoro, superiore ed inferiore rispettivamente. Nel caso l'alimentazione sia alimentata scorrettamente verrebbero probabilmente raggiunte le condizioni di pinch (contatto fra curva di lavoro e curva di equilibrio) e di conseguenza il blocco della colonna. Questo ultimo concetto avrà notevole importanza perchè fornirà una prima modalità di posizionamento delle alimentazioni.

Nel caso sia necessario operare più di una alimentazione, è necessario ricordare che il diagramma mantiene tutta la sua validità, ma presenta le seguenti variazioni, infatti se si ipotizzano n alimentazioni si avranno:

- $(n + 1)$ bilanci materiali;
- $(n + 1)$ linee di lavoro;
- n q-line;

Inoltre, per quanto riguarda il rapporto di riflusso, esso raggiunge il suo valore minimo quando una delle n linee operative raggiunge le condizioni di pinch, cioè di contatto con la curva di equilibrio. Bisogna pertanto stabilire quale delle rette è quella controllante, cioè quella che per prima al variare di R causa il blocco della colonna. In pratica è necessario risolvere un sistema di equazioni nel quale vengono inseriti tutti i bilanci citati sopra, dal quale si ottiene R_{min} .

Note

Per riferimenti alla trattazione di questo capitolo vedi [7], [15], [10], [9].

Capitolo 2

L'unità di separazione dell'aria: tipologie e componenti

Lo schema d'impianto attualmente adottato nelle unità di separazione dell'aria è già stato ottimizzato per offrire elevati rendimenti con il minor consumo di energia elettrica (che rimane comunque elevato), tuttavia si ritengono ancora possibili margini di miglioramento, almeno dal punto di vista della sicurezza. Attualmente nella maggior parte dei sistemi di distillazione criogenica si adotta un compressore che opera al di fuori della Cold Box (4.2 a pagina 94) e che comprime la corrente di ossigeno dopo che quest'ultimo ha cambiato fase nello scambiatore principale. Come è ben noto l'utilizzo di gas comporta sempre delle perdite per trafilamento attraverso i componenti meccanici, questo fatto unito alla possibilità di fuoriuscite di un gas comburente energetico come l'ossigeno rendono molto interessante la valutazione di metodi alternativi di compressione, più sicuri ed affidabili.

Quello considerato è un impianto di separazione dell'aria che sfrutta la distillazione criogenica per asservire un impianto IGCC con reattore di gassificazione Texaco, il quale richiede una corrente di ossigeno almeno al 95% che si trova ad una pressione di almeno 40 bar. In generale tutti i reattori di gassificazione a letto trascinato richiedono una portata di ossidante ricco di ossigeno (a causa della cinetica del processo) con una pressione variabile entro certi limiti, come viene mostrato in tabella 2.1 presa da [13]. Per questi motivi si vuole ottenere una corrente con concentrazione di ossigeno almeno del 95%, ad una pressione di circa 40 bar, valore accettato da quasi tutti i sistemi di gassificazione (meno che il K-T). La temperatura è lasciata libera e dipenderà dal funzionamento e dalla tipologia dell'unità di separazione considerata.

Si prende in considerazione il modello innovativo di figura 2.10 a pagina 55, presentato dalla Air Products Inc. ne [4] in cui il suddetto compressore viene

Tabella 2.1: condizioni termodinamiche di funzionamento di alcuni gassificatori a letto trascinato

	p [bar]	T [°C]
Texaco	25-85	1200-1500
Shell	20-40	1400-1700
Koppers-Totzek	atmosferica	1800-1900
Penflo	30-40	1350-2000

sostituito con una pompa criogenica, in modo che la compressione avvenga prima dello scambio di calore, quando l'ossigeno si trova ancora allo stato liquido (si parla comunemente di 'pumped LOX', cioè pumped liquid Oxygen). I possibili vantaggi sono essenzialmente due:

- minore potenza elettrica assorbita dalla pompa, per via del fatto che essa è chiamata a elaborare un fluido avente maggior densità;
- minore rischio di perdite per trafileamento perchè si elabora ossigeno allo stato liquido;
- maggiore affidabilità di funzionamento.

Tuttavia, la corrente di ossigeno liquido si trova ad una pressione superiore quando raggiunge il lato freddo dello scambiatore (prima che avvenga lo scambio termico con i flussi entranti nel sistema) per cui, come si nota in figura 2.1, con una pressione di 40 bar la temperatura di evaporazione dell'ossigeno arriva a circa ...°C: per poter scambiare calore esso necessiterà dall'altro lato dello scambiatore di una corrente (più calda) con temperatura di evaporazione superiore. L'unica maniera possibile per ottenere tale flusso è quella di comprimere parte dell'aria di alimentazione ad una pressione sufficientemente elevata, con le seguenti conseguenze:

- nonostante l'operazione di compressione dell'ossigeno liquido assorba molta meno energia di quella con il compressore assiale, diviene necessario comprimere l'aria in ingresso alla cold box con un compressore aggiuntivo, il quale si trova oltretutto a dover elaborare anche l'azoto contenuto nell'aria, sino ad una pressione molto superiore a quella richiesta dai gassificatori;
- aumento della sicurezza dell'impianto in quanto i compressori utilizzati lavorano con aria (non pericolosa se ci sono perdite per trafileamento) mentre la corrente di ossigeno in uscita viene compressa in forma liquida adottando una tecnologia consolidata ed affidabile.

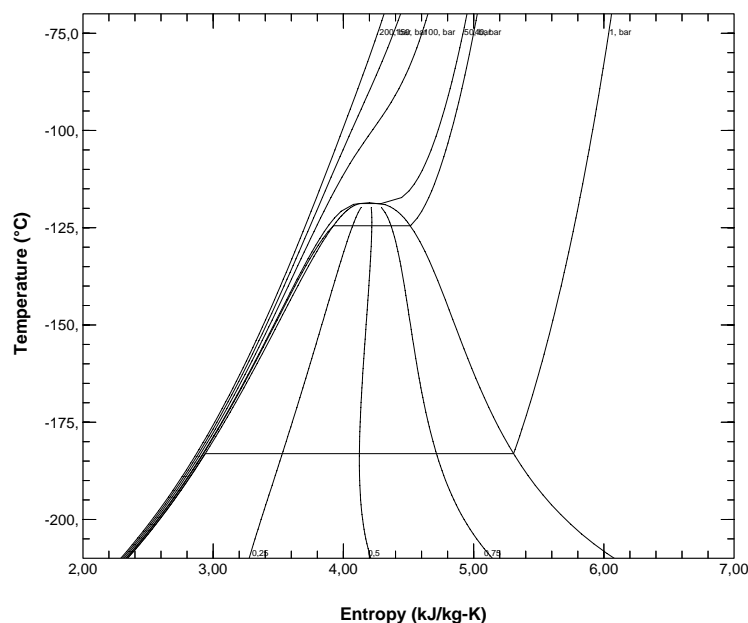


Figura 2.1: diagramma T-s dal quale si evince come sia aumentata la temperatura di evaporazione dell'ossigeno a causa dell'aumento di pressione

In conclusione non è detto che il sistema con LOX pompato sia migliore dal punto di vista dei consumi energetici, anzi è probabile il contrario, tuttavia essendo più affidabile e sicuro merita un'analisi qualitativa ma soprattutto quantitativa, così che sia possibile realizzare 'ad hoc' dei modelli ASU da inserire in impianti con diverse esigenze.

2.0.6 Effetto refrigerante e rientrate termiche

Osservando la figura (schema doppia colonna) si nota la presenza nelle unità di separazione di un sistema bilanciato compressore-espansore che opera con una parte della portata di alta pressione, facendola espandere sino alla pressione minima del sistema prima di utilizzarla come alimentazione della colonna di bassa pressione. Si tratta di un sistema nato per bilanciare energeticamente la sezione fredda dell'impianto (Cold Box) in quanto essa altrimenti sarebbe sbilanciata per due motivi:

- i gas in uscita dalla cold box possiedono nell'insieme una temperatura ed una entalpia leggermente più bassa di quella dell'aria in ingresso, dato che deve essere garantito lo scambio termico, e lo scambiatore non ha superficie infinita;

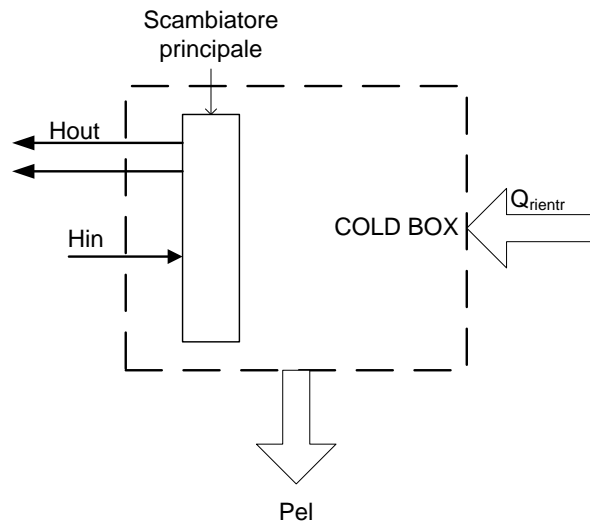


Figura 2.2: bilancio energetico alla Cold Box

- al contorno della Cold box, seppur isolata molto bene, si ha lo scambio termico con l'ambiente esterno, che si trova ad una temperatura molto superiore (elevato gradiente termico). Si ha il fenomeno delle *rientrate termiche*.

Nel complesso, come viene mostrato dalla figura 2.2, se l'entalpia dei gas in uscita è leggermente inferiore a quella dell'aria in ingresso, e si hanno delle rientrate termiche, allora si rende necessario estrarre energia dal sistema; ciò viene effettuato per mezzo di una piccola espansione. In altri termini si tratta di una sorta di ciclo frigorifero a compressione che mantiene il bilancio termico seguente:

$$H_{in} - H_{out} + Q_{rientrate} - P_{espansione} = 0 \quad (2.1)$$

Nel caso particolare di sistema con il pompaggio dell'ossigeno all'interno della Cold Box bisogna tener conto anche della potenza assorbita dalla pompa, per cui l'equazione 2.1 diventa la seguente:

$$H_{in} - H_{out} + Q_{rientrate} - P_{espansione} + P_{pompa} = 0 \quad (2.2)$$

2.0.7 impianti ASU: configurazioni possibili

Indipendentemente dal fatto che in una ASU l'ossigeno venga pompato in forma liquida oppure compresso in forma gassosa esistono diverse soluzioni costruttive, che si distinguono in base a quante colonne di distillazione vengono

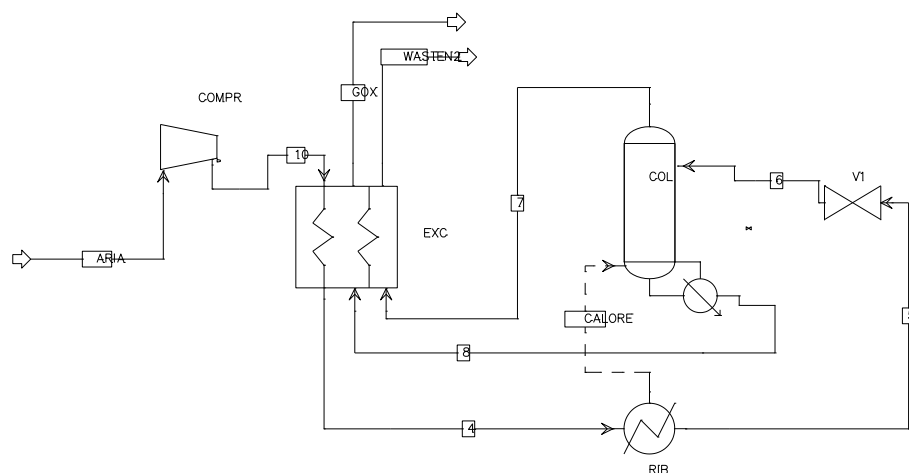


Figura 2.3: sistema ASU ad una sola colonna

adoperate. L'impianto più semplice, molto utilizzato in passato, consiste in un sistema ad una sola colonna di frazionamento, come in figura 2.3. Esso non possiede il condensatore per via del fatto che sarebbe necessaria una corrente più fredda dell'azoto distillato, ed è quindi una semplice sezione di rettifica attraverso la quale vengono prodotte due correnti, una di ossigeno puro al 95% ed una costituita da una miscela di azoto al 94% ed ossigeno al 6% circa (escludendo per semplicità l'Argon). Anche il ribollitore non è convenzionale poichè la potenza termica viene fornita dall'aria dopo che questa esce dallo scambiatore. Quest'ultima viene poi espansa in una valvola JT ed alimentata in testa alla colonna. Pur garantendo un'ottimo grado di purezza della corrente di O_2 questo impianto non viene più utilizzato poichè spreca una notevole quantità di ossigeno nella corrente di azoto, in altri termini possiede un basso valore dell'efficienza di recupero dell'ossigeno (4.2, come si vedrà nel capitolo... La ricerca di uno schema che minimizzasse la quantità di ossigeno non separata dall'azoto ha portato alla progettazione dello schema di impianto a doppia colonna. In esso si hanno entrambe le sezioni di rettifica e stripping: le colonne presenti vengono fatte lavorare a differenti pressioni così che il condensatore della colonna a più alta pressione funzioni da ribollitore per la colonna a bassa pressione. Calcolando in maniera approssimativa le condizioni alla saturazione della miscela binaria ossigeno-azoto e rappresenandole come in figura ?? a pagina ??, si nota che la temperatura di evaporazione dell'azoto puro alla pressione di 5 bar risulta essere pari a $-179.15^{\circ}C$, mentre la temperatura di evaporazione dell'ossigeno puro a 1 bar risulta essere pari a $-183.09^{\circ}C$. Se si tiene conto del fatto che il condensatore della colonna di alta pressione opera il raffreddamento di azoto puro, e che il ribollitore della colonna di bassa

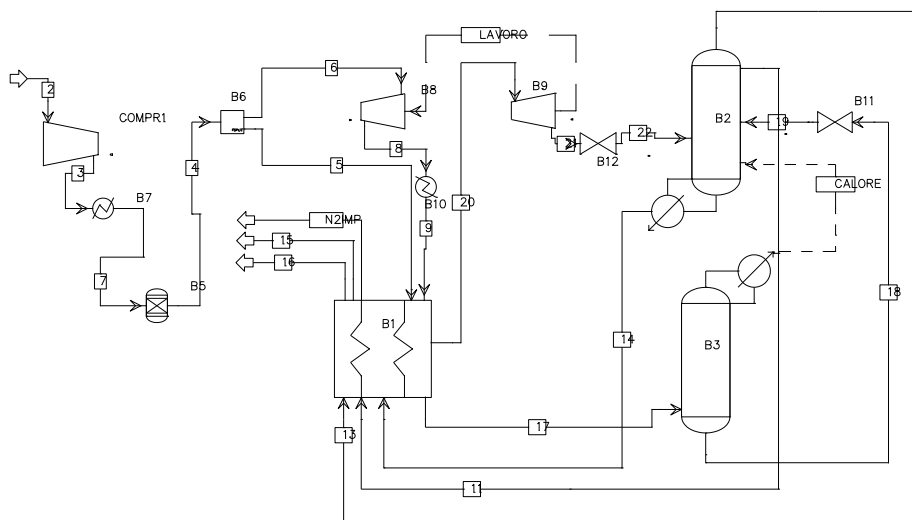


Figura 2.4: sistema ASU con due colonne senza pompa criogenica

pressione riscalda una miscela approssimabile a ossigeno puro si hanno due elementi che possono essere accoppiati, dato che il flusso di azoto presente nel condensatore ha una temperatura più elevata dell'ossigeno nel ribollitore. in particolare, in questo caso il salto di temperatura sarebbe di circa 4°C , sufficientemente elevato per garantire una certa compattezza degli elementi di scambio, senza compromettere il rendimento del sistema. *motivo per cui la colonna a pressione atmosferica viene accoppiata proprio ad una colonna che lavora a 5 bar.*

Lo schema operativo a due colonne è tutt'oggi utilizzato nelle unità di separazione dell'aria, ma sta gradualmente scomparendo a favore di sistemi più complessi, come quello che sfrutta tre colonne di frazionamento, operanti su tre diversi livelli di pressione; secondo lo stesso principio di accoppiamento condensatore-ribollitore vengono accoppiati i condensatori delle colonne a pressioni intermedie con dei ribollitori posti lungo la colonna di bassa pressione¹, mentre il ribollitore alla base della colonna viene accoppiato con il condensatore della colonna a più alta pressione. Come esempio si vuole considerare un sistema a tre colonne nel quale quella a bassa pressione opera ad 1 bar mentre quella a più alta pressione lavora a 5 bar (come già dimostrato). Se quella a pressione intermedia lavorasse per ipotesi a 3 bar, dovrebbe integrare il suo condensatore in un punto intermedio della colonna di bassa pressione, a seconda della distribuzione di temperature lungo quest'ultima. Questo

¹mantenendo sempre un salto di temperatura tale da garantire un efficiente scambio termico tra i flussi

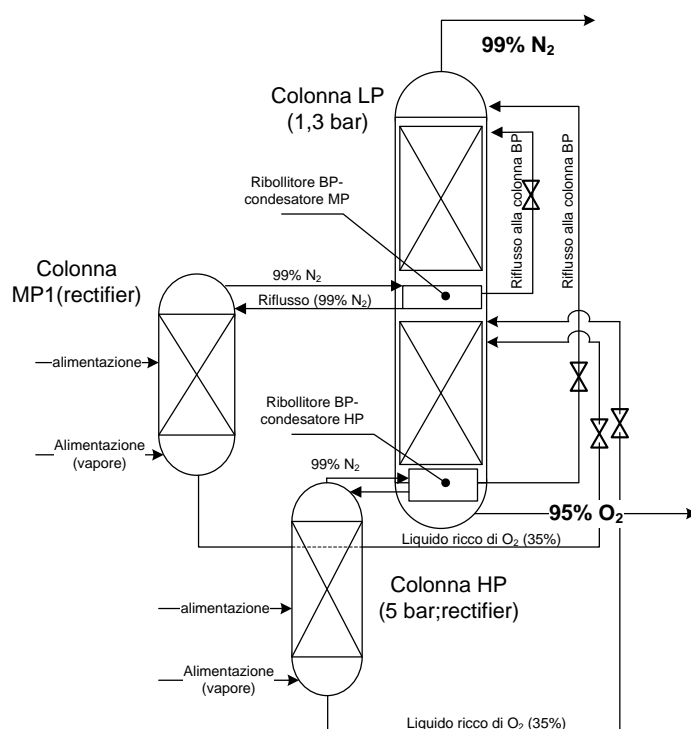


Figura 2.5: esempio di sistema a 3 colonne con accoppiamento dei condensatori con i ribollitori posti nella colonna di bassa pressione

concetto viene spiegato dalla figura 2.5 nella quale si considera un ipotetico sistema a 3 colonne, di cui una a pressione intermedia. Il vantaggio principale su cui si basa la scelta di operare a più di due colonne è il fatto che la sezione di compressione è chiamata ad innalzare una parte del flusso sino ad una pressione intermedia, per cui la potenza richiesta dall'impianto diminuisce a parità di portata smaltita e di separazione effettuata. Lo svantaggio principale è invece costituito da un aumento notevole della complessità impiantistica (e della gestione), e dei costi dovuti all'aggiunta di nuovi elementi.

Una ulteriore evoluzione dell'impianto per la separazione dell'aria nelle sue componenti è costituita dall'impianto con produzione di argon. Esso si ottiene utilizzando due colonne aggiuntive che separano la portata di ossigeno e argon la quale viene sua volta spillata alla base² della colonna di bassa pressione, come mostrato in figura 2.6. L'aggiunta di queste colonne all'impianto ASU provoca un ulteriore aumento dei costi oltre che un aumento della complessità di gestione. Infine, essendo le caratteristiche termodinamiche dell'argon simili a quelle dell'ossigeno la separazione di questi due componenti risulta

²sufficientemente in basso da poter considerare trascurabile la concentrazione di azoto nel flusso spillato

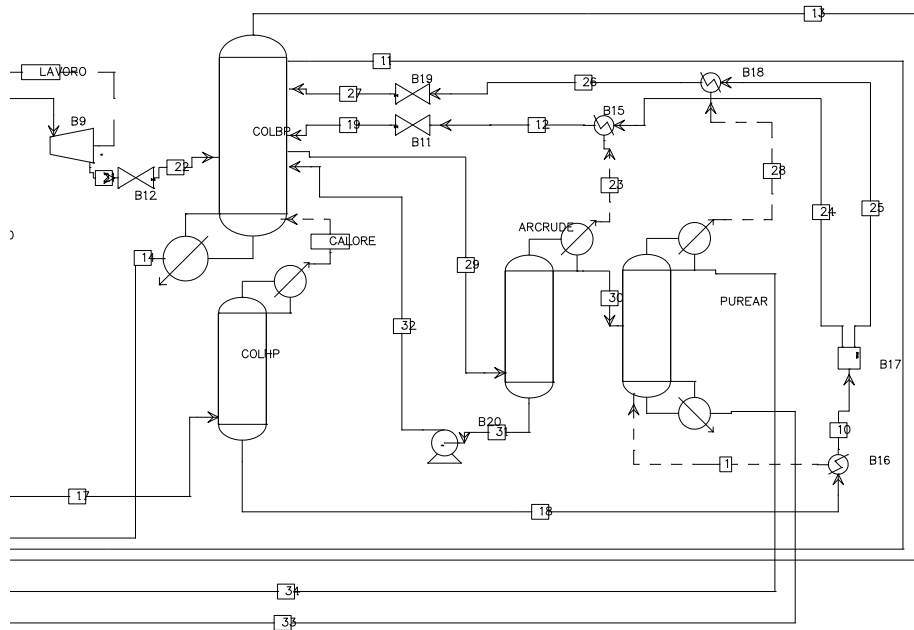


Figura 2.6: ingrandimento della sezione di separazione di un impianto ASU a due colonne, con produzione di argon (due colonne aggiuntive)

particolarmente dispendiosa in termini energetici, e provoca un decadimento del rendimento di secondo principio. In figura 2.6 si nota anche che la prima colonna di separazione dell'argon non possiede un ribollitore, tuttavia il flusso di vapore necessario a creare la corrente che risale la colonna è fornito dall'alimentazione stessa. Il condensatore invece è presente e cede calore alla corrente di liquido ricco di ossigeno in uscita dalla colonna di alta pressione, quest'ultimo flusso scambia calore sia con il ribollitore (il flusso si raffredda) che con il condensatore (dopo essere espanso) della seconda colonna, che produce argon ad elevata purezza.

Funzionamento dell'impianto a tre colonne con pompa criogenica

Il funzionamento di un impianto criogenico a tre colonne è basato sugli stessi principi dei sistemi ASU più semplici, con la differenza che essendoci più colonne aumenta il numero di flussi, per cui oltre a dover tener conto di più alimentazioni diventa molto importante realizzare uno schema dove vengono sfruttati tutti i possibili scambi termici rigenerativi. In particolare, nell'impianto innovativo considerato, la corrente ricca di azoto (99%) scambia calore con le portate di alimentazione in uno scambiatore a bassa temperatura, detto Sub-Cooler.

In tutte le unità di separazione l'aria aspirata viene compressa e preventivamente separata dall'anidride carbonica e dall'umidità, che sono considerate alla stregua di contaminanti, in quanto la loro presenza nelle colonne di distillazione produce depositi solidi (infatti le temperature di lavoro sono ben al di sotto di quelle di solidificazione della CO_2 e della H_2O) che sono causa di gravi malfunzionamenti. Anche la presenza di una piccola concentrazione di metano è da tenere sotto controllo, dato che causa gli stessi effetti. Dopo questi trattamenti preliminari il flusso si trova già alla pressione intermedia per cui parte della portata viene mandata ai componenti della sezione di frazionamento. La portata rimanente viene ulteriormente compressa, a dare le correnti di alta e altissima pressione, rispettivamente a 5 e 90 bar, e poi viene anch'essa inviata alla sezione di distillazione criogenica.

Il primo elemento della sezione fredda, detta anche Cold box, è lo scambiatore 'Principale'; in esso si ha il raffreddamento dei flussi d'aria trattati nella sezione di compressione sino alle condizioni di lavoro necessarie ad alimentare le colonne di distillazione. Nello schema adottato il frazionamento dell'aria viene operato da tre colonne operanti a differenti pressioni:

- una colonna di alta pressione (High Pressure) operante a circa 5 bar;
- una colonna di media pressione (Mid pressure) operante a circa 3 bar;
- una colonna di bassa pressione (Low Pressure) operante a circa 1.3 bar, praticamente alla pressione ambiente.

Ogni colonna viene alimentata da un flusso principale e da uno o più flussi secondari provenienti dalle altre colonne, oppure derivanti dalla separazione del flusso di aria di altissima pressione, che viene utilizzato per garantire lo scambio termico con l'ossigeno liquido in pressione. In pratica le colonne sono intimamente connesse tra di loro ed in particolare sia quella di alta che quella di media pressione inviano i flussi ottenuti dalla separazione a quella di bassa pressione, che opera l'ultimo decisivo frazionamento, a dare le due correnti di ossigeno ed azoto. All'interno del sistema viene utilizzato uno scambiatore Secondario per fare in modo che i flussi che alimentano la colonna di bassa pressione vengano raffreddati dalla corrente di azoto in uscita dalla stessa colonna.

2.0.8 Componenti utilizzati

Punto di partenza nella calibrazione del modello di figura 2.10 a pagina 55 è la valutazione dei componenti presenti in esso. Complessivamente gli elementi del sistema sono gli stessi utilizzati in molti impianti più comuni, tuttavia le particolari condizioni di funzionamento impongono la scelta di materiali e

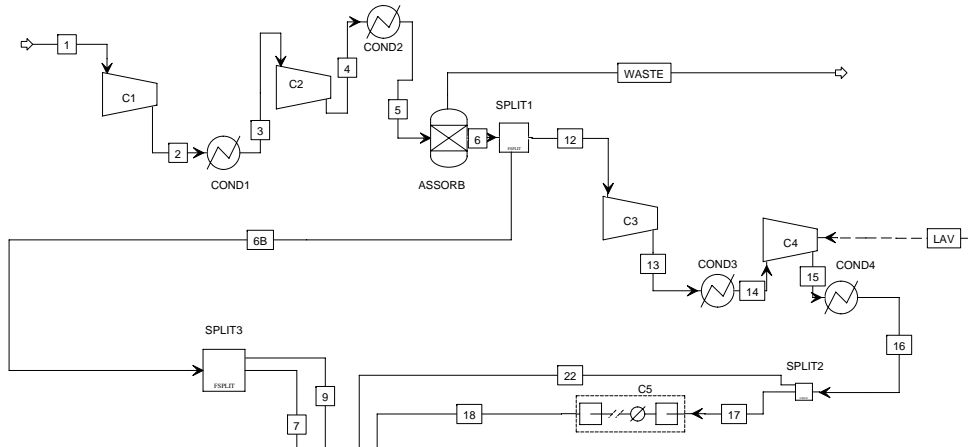


Figura 2.7: Sezione di compressione della unità di separazione dell'aria considerata
tecniche di isolamento innovativi. Prendendo direttamente in considerazione lo schema di figura 2.10 a pagina 55 sono presenti:

- 5 compressori dell'aria, tutti disposti nella sezione di compressione;
- 1 adsorbitore di H_2O e di CO_2 posto nella sezione di compressione;
- 2 scambiatori multiflusso in controcorrente posti nella Cold Box;
- 1 turbina di espansione posta nella Cold Box;
- 8 valvole di espansione del tipo Joule-Thomson;
- 3 colonne di distillazione disposte nella Cold Box;
- 1 pompa criogenica disposta nella Cold Box.

Per riferimenti vedi [8].

La sezione di compressione e di trattamento preliminare

Il sistema di compressione di un impianto ASU con pompa dell'ossigeno liquido³ (figura 2.7) presenta una compressione iniziale dalla pressione ambiente sino a circa 3 bar. Dopo la separazione dei flussi, parte della portata di aria viene ulteriormente compressa sino a circa 5 bar e poi ancora da 5 a 90 bar. Tra una compressione e l'altra vengono posti degli scambiatori (COND1, COND2, COND3, COND4) che cedono calore all'esterno e portano i flussi

³LOX

sino ad una temperatura impostata di 30°C, ipotizzando che la temperatura ambiente sia pari a 25°C.

Per quanto riguarda le compressioni si sceglie di utilizzare sempre dei compressori centrifughi in quanto essi consentono di operare dei β_{compr} di circa 2-3 con un rendimento isoentropico accettabile, compreso tra 0,7 e 0,8. Quindi, in conclusione si fanno le scelte seguenti:

- due compressori (con uno scambiatore interposto fra di essi) per portare l'aria dalla pressione atmosferica sino a 3 bar;
- un compressore (con uno scambiatore posto a valle) per portare l'aria da 3 a 5 bar;
- un compressore (con uno scambiatore posto a valle) bilanciato con la turbina posta all'interno della Cold Box, che comprime molto poco il flusso;
- un compressore centrifugo multistadio interrefrigerato per portare l'aria da 5 bar sino a circa 90 bar.

La sezione preliminare di compressione non pone particolari problemi in quanto si tratta di comprimere aria sino a temperature (in uscita dal compressore) che non superano i 100°C, per cui anche i materiali utilizzati sono i più comuni. Per la calibrazione (rendimenti, numero di stadi nel compressore multistadio etc..) invece si rimanda al capitolo...

Per quanto riguarda la sezione di adsorbimento dei contaminanti (CO_2 , H_2O) essa funziona come un sistema PSA per la cattura della CO_2 e della CO negli impianti di produzione dell'idrogeno (99%). In pratica si tratta di letti che funzionano in maniera alternata e che vengono rigenerati utilizzando una piccola corrente di azoto impuro, la quale viene spillata dalla colonna di bassa pressione. Nello schema di figura 2.10 a pagina 55 non viene tenuto conto di tale portata, ciò costituisce una approssimazione che porta ad ottenere un migliore rendimento di conversione, dato che teoricamente non viene estratta dal sistema alcuna corrente che contiene ossigeno.

Gli scambiatori di calore

Gli scambiatori di calore presenti sono entrambi contenuti nella sezione fredda dell'impianto ASU. Si tratta di scambiatori multiflusso in controcorrente che operano uno scambio termico tra fluidi i quali si trovano in diverse condizioni di stato fisico, composizione, pressione. La struttura di questi scambiatori è formata da canali ottenuti alternando delle superfici corrugate con delle lastre piane; per la chiusura ai lati vengono utilizzate delle barre di

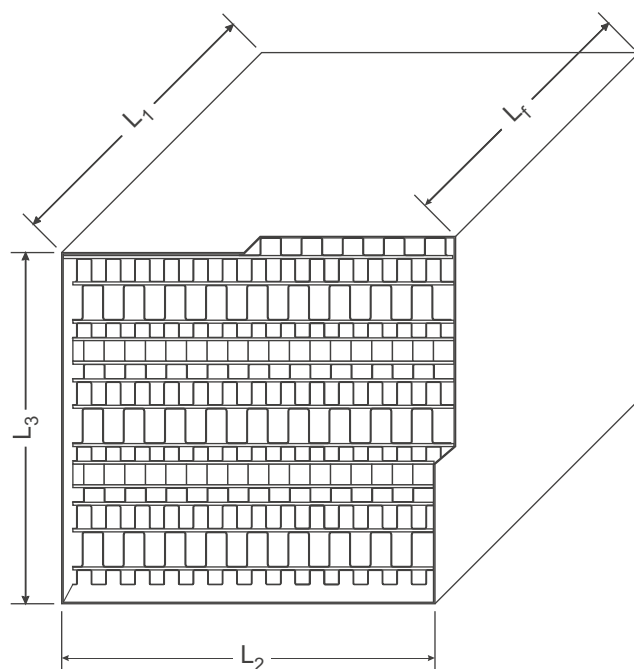


Figura 2.8: Sezione frontale di uno scambiatore multiflusso a piatti

opportuna forma e spessore. Dato che bisogna operare uno scambio termico a bassissime temperature tutti gli elementi dello scambiatore coinvolti con i fluidi di scambio sono realizzati in alluminio. La sezione trasversale di un componente di questo tipo presenta l'unione di molte celle di scambio, in modo da poter gestire più flussi contemporaneamente⁴ (figura 2.8).

I principali vantaggi di uno scambiatore a piatti sono:

1. compattezza strutturale elevata (ha una superficie per unità di volume circa nove volte superiore a quella dei normali scambiatori a tubi);
2. elevata flessibilità nella fase di progettazione;
3. minimizzazione del peso;
4. funzionamento con pressioni molto elevate ed entro un range elevato di temperature.

Esistono diverse disposizioni possibili dei flussi nello scambiatore a piatti; esse variano in funzione delle esigenze e della tipologia dei flussi. Generalmente

⁴in uno scambiatore multiflusso vengono inseriti anche distributori e sistemi di comando necessari ad operare un più complesso scambio termico

nel campo della criogenia l'obiettivo di ogni progettista è quello di realizzare degli scambi termici con il minimo aumento di entropia poichè le differenze di temperatura adottate solitamente non garantiscono un rendimento di secondo principio accettabile. Per questo motivo la disposizione dei flussi più utilizzata è quella in controcorrente.

Lo scambiatore posto all'ingresso dei flussi nella Col Box viene solitamente definito come 'Principale', in quanto regola il funzionamento di tutta l'unità e trovandosi a lavorare con i flussi di aria di alimentazione ed i flussi di distillato in uscita dalle colonne. In particolare il suo ruolo è quello di garantire che i flussi di alimentazione abbiano le corrette condizioni termodinamiche, in termini di entalpia e quindi anche di temperatura, dato che la pressione viene impostata dal sistema di compressione a monte della sezione fredda. Nello scambiatore principale inoltre avviene lo scambio termico tra ossigeno liquido ed aria ad altissima pressione, per cui esso è chiamato a gestire un elevato salto di temperatura tra lati caldo e freddo ed elevate differenze di pressione tra i flussi presenti (vedi caratteristiche scambiatore multiflusso a piatti).

Lo scambiatore posto vicino alla colonna di bassa pressione è chiamato 'secondario' (o 'subcooler'); esso deve operare uno scambio termico tale per cui viene fatto riscaldare l'Azoto in uscita dalla colonna LP, mentre vengono raffreddati i flussi di alimentazione della colonna stessa, che provengono dalle altre colonne o direttamente dallo scambiatore principale e possiedono una temperatura superiore (è il caso della corrente ad altissima pressione che viene suddivisa in tre sotto-correnti ognuna delle quali alimenta le tre colonne presenti). Il funzionamento di questo componente è molto meno 'critico' perchè presenta un salto termico tra lati caldo e freddo molto meno elevato ed un solo flusso ad elevata pressione (quello a 90 bar, mentre nello scambiatore principale scorre anche ossigeno a 40 bar), tuttavia le temperature di lavoro raggiungono i valori assoluti più bassi, per cui questo elemento deve essere molto curato dal punto di vista dell'isolamento con l'ambiente esterno. In conclusione, la presenza del Sucooler è di fondamentale importanza perchè esso ha come obiettivo principale quello effettuare uno scambio termico rigenerativo che faccia diminuire la potenza scambiata allo scambiatore principale. Se ciò non avvenisse, la corrente di azoto verrebbe mandata allo scambiatore principale aumentando la pressione dell'aria in ingresso (in particolare della portata ad altissima pressione che viene utilizzata per mantenere il bilancio energetico).

Le colonne di distillazione

Nel sistema sono presenti tre colonne di distillazione che come è già stato detto operano ad altrettanti livelli di pressione. Si tratta di elementi di

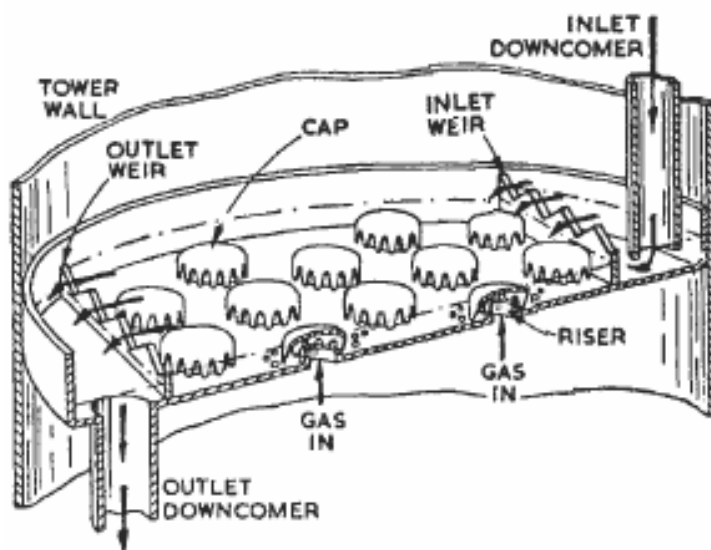


Figura 2.9: Sezione frontale di uno scambiatore multiflusso a piatti

grandi dimensioni poichè devono elaborare elevate portate ad una pressione relativamente bassa (escluso il flusso ad altissima pressione, che poi però viene fatto espandere prima di entrare nelle colonne). Nella pratica comune gli stadi delle colonne sono costituiti da piatti forati attraverso i quali viene fatto gorgogliare il vapore che risale verso la testa (fig 2.9); esistono anche soluzioni innovative che sfruttano colonne a riempimento nelle quali i piatti forati sono sostituiti da elementi di piccole dimensioni, così che la superficie di scambio possa aumentare molto e nel contempo aumenti la compattezza del sistema. Le temperature di lavoro sono le più basse dell'impianto per cui anche in questo caso il materiale con cui sono costruiti i componenti delle colonne è l'alluminio; Il suo basso costo rende il singolo piatto piuttosto economico per cui nelle colonne di una unità di separazione vengono utilizzati molti piatti.

La colonna di alta pressione (col. HP), operante a circa 5 bar, è costituita da stadi formati da piatti forati in alluminio. Si ipotizza che essa abbia un numero di stadi sufficiente ad effettuare la separazione in maniera soddisfacente, e quindi, come indicato anche in [6], si decide di adottare circa 50 stadi. Per alimentarla si utilizzano due portate di aria raffreddata, una principale ed una secondaria derivata dalla corrente a 90 bar. L'alimentazione principale (flusso 23) deve sopperire all'assenza in colonna del ribollitore per cui deve trovarsi allo stato vapore e ad una temperatura prossima a quella di rugiada, alla pressione di 5 bar. Si nota che se si alimentasse il flusso principale negli stadi intermedi si avrebbe il blocco del funzionamento per mancanza di vapore nei piatti inferiori all'alimentazione stessa, data l'assenza

del ribollitore. Per quanto riguarda la portata secondaria (flusso 21) essa deve prima essere fatta espandere sino alla pressione di lavoro (inviare una portata a 90 bar potrebbe causare gravi problemi in una colonna a 5 bar) attraverso una laminazione *isoentalpica* (flusso 21C), che causa una ulteriore diminuzione di temperatura. Il fatto che non si abbia il ribollitore implica che il funzionamento della colonna sia come quello di una sezione di stripping, per cui essa è in grado di fornire solo una corrente di azoto gassoso ad alta purezza, mentre il flusso di liquido in uscita alla base è solamente un pò più ricco di ossigeno dell'aria. Il condensatore è stato inserito nella struttura grazie all'accoppiamento con la colonna di bassa pressione, secondo quanto già detto nella sezione 2.0.7 a pagina 42 .

La colonna di media pressione (col. MP) è molto simile a quella HP, sia perchè viene scelto lo stesso numero di piatti sia per il fatto che anch'essa viene alimentata da due portate; il flusso principale serve per sostituire il ribollitore, per cui è allo stato di vapore saturo, mentre il flusso secondario, come per la colonna HP, viene preso dalla corrente ad altissima pressione. Le differenze sostanziali sono invece due:

1. pressione di lavoro inferiore, 3 bar, per cui il condensatore della colonna deve essere accoppiato ad un ribollitore che si trova ad una temperatura inferiore rispetto a quella del sistema ribollitore LP-condensatore HP;
2. portata secondaria inferiore a quella che alimenta le altre due colonne, poichè si tratta di una colonna accessoria sfruttata per aumentare l'efficienza della separazione.

La colonna di bassa pressione (col. BP) è l'elemento più complesso ed importante del sistema; essa raccoglie tutti i flussi provenienti dalle altre colonne più due correnti di alimentazione, una principale ed una secondaria. In essa sono presenti sia il ramo di rettifica che quello di stripping dato che per effettuare il riflusso si utilizzano le portate di distillato provenienti dalle altre colonne, ed inoltre sono presenti due ribollitori, accoppiati con i condensatori MP ed HP. Si ipotizza di utilizzare un numero di stadi pari a 100, in quanto si ritiene sia un valore sufficientemente elevato per operare il frazionamento, ed inoltre anche questo valore è già stato utilizzato in altre analisi di impianti simili ([6]).

altri componenti utilizzati

Oltre agli scambiatori, alle colonne, ai compressori, nel sistema sono anche utilizzate delle valvole di espansione isoentalpica, anche dette valvole Joule-Thomson. L'espansione isoentalpica viene comunemente sfruttata nei sistemi per la produzione del freddo, ed anche in questo caso serve ad abbassare

la temperatura e la pressione dei fluidi di lavoro. Ad esempio il flusso che si trova a 90 bar dopo aver sostenuto lo scambio termico allo scambiatore principale (viene raffreddato) subisce delle espansioni isoentalpiche, proprio come accade nei cicli frigoriferi. Un secondo esempio è quello del flusso di liquido ricco di ossigeno in uscita in coda alla colonna di alta pressione, esso dopo essere raffreddato nel Subcooler viene fatto espandere, raffreddandosi.

Nella cold box è presente anche un espansore bilanciato che viene collegato direttamente ad uno dei compressori della sezione di trattamento preliminare. Si tratta solitamente di una turbina centripeta che segue il modello introdotto per la prima volta da Kapitza nel 1934 e che arriva sino a rendimenti di circa 0,8. Il materiale con cui viene costruito è ancora alluminio, dato che le temperature operative sono molto vicine a quella di transizione dell'azoto (la più bassa del sistema).

L'ultimo elemento presente è la pompa criogenica; essa serve ad innalzare la pressione del liquido ad elevata concentrazione di ossigeno (95%) sino alla pressione richiesta dal gassificatore a valle dell'impianto. Si ipotizza di lavorare con un sistema IGCC Texaco con gassificatore a letto trascinato che necessita di una pressione di almeno 40 bar. Questo componente solitamente è costituito da un sistema a pistone che lavora in assenza di lubrificazione, per cui l'ossigeno liquido non viene 'contaminato' da acqua oppure olio.

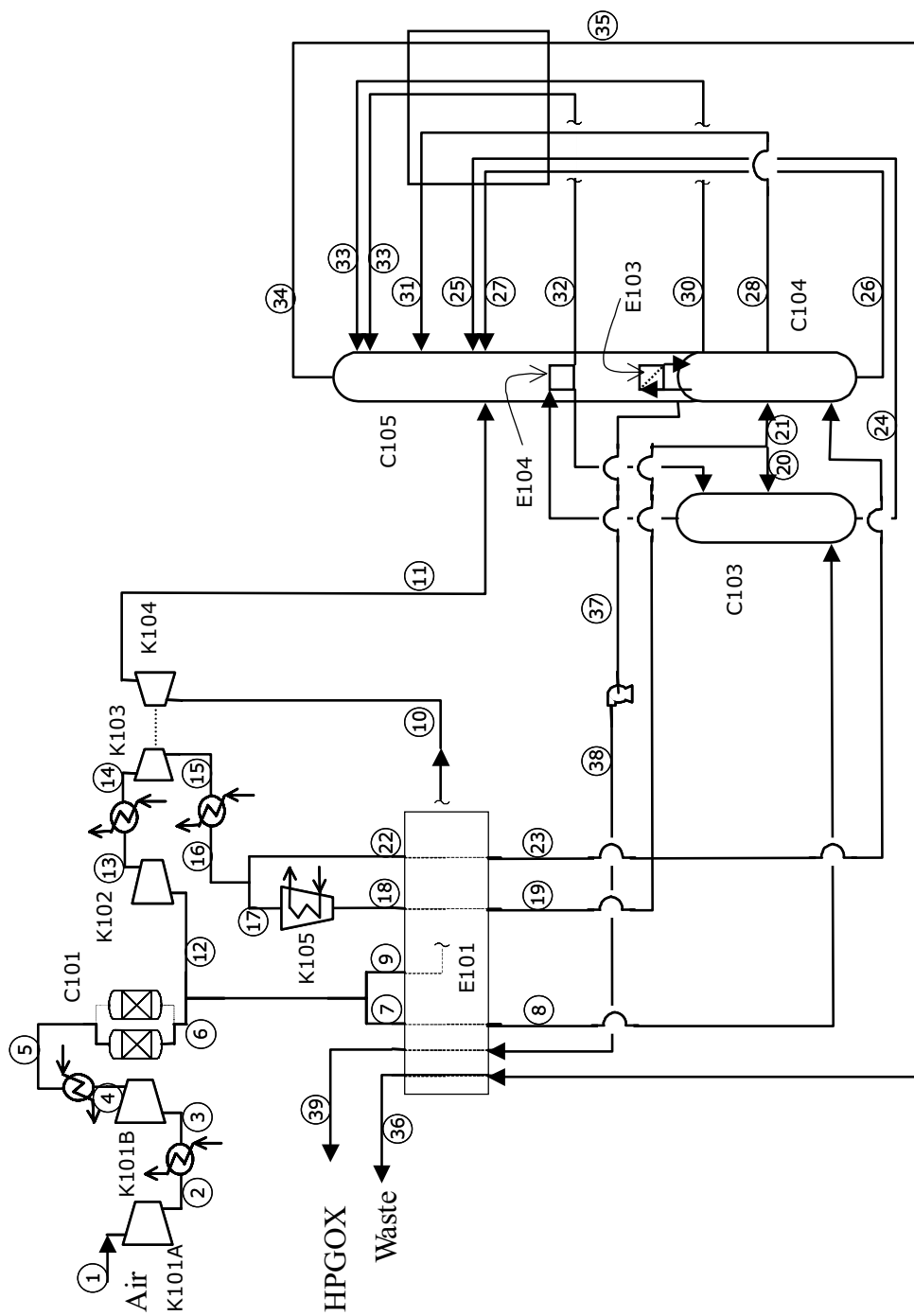


Figura 2.10: Schema di impianto fornito dalla ditta *Air Products Inc.* ne [4], per una unità ASU con crio pompa dell'ossigeno

STREAM No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Composition - (mol%)													
Nitrogen	77.308	77.308	77.308	77.308	77.525	78.120	78.120	78.120	78.120	78.120	78.120	78.120	78.120
Argon	0.920	0.920	0.920	0.920	0.923	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930
Oxygen	20.732	20.732	20.732	20.732	20.732	20.950	20.950	20.950	20.950	20.950	20.950	20.950	20.950
Water	1.000	1.000	1.000	1.000	0.722	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Carbon Dioxide	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Molecular Weight	28.86	28.86	28.86	28.86	28.89	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96
Flowrate	629.481	629.481	629.481	629.481	628.382	625.173	149.219	149.219	152.557	152.557	152.557	323.397	323.397
Phase	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour	2 Phase	Vapour	Vapour
Pressure	1.01	1.84	1.84	3.36	3.36	3.36	3.36	3.24	3.36	3.27	2.31	3.36	5.19
Temperature	9.00	67.98	20.00	81.34	20.00	20.00	20.00	-170.83	20.00	-175.41	-183.64	20.00	64.57
STREAM No.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Composition - (mol%)													
Nitrogen	78.120	78.120	78.120	78.120	78.120	78.120	78.120	78.120	78.120	78.120	78.120	78.120	78.120
Argon	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930
Oxygen	20.950	20.950	20.950	20.950	20.950	20.950	20.950	20.950	20.950	20.950	20.950	20.950	20.950
Molecular Weight	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96
Flowrate	323.397	323.397	323.397	198.867	198.867	198.867	34.860	164.007	124.530	124.530	88.961	88.961	122.262
Phase	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour	Liquid	Liquid	Liquid	Vapour	Vapour	Liquid	Liquid	Liquid
Pressure	5.19	5.36	5.26	5.26	90.00	89.80	89.80	89.80	5.26	5.14	3.24	3.14	5.14
Temperature	20.00	23.26	20.00	20.00	20.00	-160.32	-160.32	-160.32	20.00	-173.38	-179.86	-183.78	-175.12
STREAM No.	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Composition - (mol%)													
Nitrogen	64.134	78.120	78.120	98.420	98.420	99.347	99.347	99.266	99.266	99.266	1.922	1.922	1.922
Argon	1.391	0.930	0.930	0.260	0.260	0.297	0.297	0.323	0.323	0.323	3.118	3.118	3.118
Oxygen	34.475	20.950	20.950	1.320	1.320	0.355	0.355	0.411	0.411	0.411	94.960	94.960	94.960
Molecular Weight	29.55	28.96	28.96	28.10	28.10	28.06	28.06	28.07	28.07	28.07	32.17	32.17	32.17
Flowrate	122.262	86.189	86.189	80.087	80.087	95.117	95.117	474.316	474.316	474.316	150.857	150.857	150.857
Phase	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Vapour	Vapour	Vapour	Liquid	Liquid	Vapour
Pressure	5.04	89.80	89.70	5.04	4.94	3.14	3.04	1.38	1.33	1.20	1.48	41.24	41.00
Temperature	-183.95	-160.32	-185.32	-178.88	-190.04	-184.66	-188.84	-192.91	-174.82	16.18	-179.90	-176.92	16.18

Figura 2.11: tabella dei flussi dello schema di figura 2.10

Capitolo 3

Calibrazione del modello in AspenPlus2006©

Prima di poter effettuare il progetto di massima di un impianto ASU a tre colonne come quello considerato è necessario effettuare una verifica dei componenti presenti, così che sia possibile trovare le condizioni di funzionamento ed i parametri operativi che è possibile far variare nel sistema. Il processo di verifica, o calibrazione, comincia con il sezionamento dell'impianto in più zone nelle quali avvengono operazioni specifiche. Seguendo quanto detto nei capitoli precedenti si suddivide il sistema in due macro zone, la sezione di trattamento preliminare (compressione+adsorbimento contaminanti) e la sezione fredda, anche chiamata Cold box. La sezione iniziale di compressione non presenta particolari problemi e per essa l'obiettivo è conoscere soprattutto i rendimenti isoentropici dei compressori, mentre per la sezione fredda le condizioni da conoscere sono molteplici, a partire dallo scambiatore principale, dove non sono noti né il diagramma di scambio T-Q né il punto di pinch point; per quanto riguarda le colonne invece non è noto alcun parametro operativo, né si conoscono i punti in cui vengono alimentate le portate nelle colonne. Per ottenere i dati mancanti si procede impostando sui flussi a monte ed a valle di ogni elemento le stesse condizioni termodinamiche presentate nella tabella a pagina, le quali sono state allegate allo schema di figura 2.10 a pagina 55.

3.0.9 AspenPlus 2006 ©

AspenPlus 2006© è un programma per la modellizzazione di impianti industriali di vario genere che consente di analizzare impianti pre-esistenti oppure di realizzare degli schemi 'ex novo' di impianti innovativi. Le tipologie di componenti già modellizzati nel programma di calcolo sono molteplici: è possibile sfruttare modelli di calcolo per colonne di distillazione, scambiatori

di calore, compressori e turbine, valvole di espansione, assorbitori ed altri elementi spesso utilizzati nei sistemi energetici e nei processi chimici.

I fluidi che vengono elaborati possono essere a loro volta modellizzati in Aspen in funzione delle operazioni da eseguire, dato che il programma possiede un database interno di parametri necessari per l'adozione di diverse equazioni di stato. L'aria stessa, utilizzata in questo lavoro, è stata modellizzata scegliendo i componenti e le loro composizioni. Successivamente è stato adottato il 'metodo' Peng&Robinson, il quale consiste nell'utilizzare l'equazione di stato PR per la fase vapore ed una particolare equazione, detta 'API procedure and Rackett model', per la fase liquida.

Sia per la verifica che per la progettazione è richiesta la scelta ed il collegamento di tutti i componenti dell'impianto considerato, sfruttando l'interfaccia grafica fornita dal programma. Una volta che lo schema grafico è completato è necessario impostare le corrette condizioni operative dei componenti, in modo che poi sia possibile lanciare il calcolo (di verifica o progetto).

Come già affermato più volte nel caso di verifica sono stati presi in considerazione singolarmente gli elementi costitutivi di un impianto già esistente, preso come riferimento. Attraverso il calcolo è stato possibile conoscere e calibrare tali componenti in funzione delle condizioni termodinamiche dei flussi in entrata ed uscita, note in partenza. Il progetto del modello ex-novo è stato invece realizzato aggiungendo volta per volta degli elementi sino a comporre il sistema completo, inserendo le condizioni operative riscontrate in sede di verifica.

AspenPlus consente con facilità di modificare la sequenza di calcolo degli elementi, in quanto spesso quella di default risulta essere poco efficiente, o addirittura errata. In una sequenza personalizzata è possibile inserire delle ricerche obiettivo, delle ottimizzazioni, delle analisi di sensitività. Il programma consente di realizzare dei modelli matematici definiti dall'utente in ambiente di programmazione Fortran, un linguaggio di alto livello simile a C++ e Visual Basic (come verrà affermato nelle conclusioni questa possibilità sarà importantissima nello sviluppo di un modello affidabile)

In conclusione, Aspen risulta essere il programma di modellizzazione&calcolo ideale per chi vuole lavorare con sistemi energetici e/o impianti chimici.

3.0.10 Calibrazione dei compressori

Come già detto i compressori sono 5 e sono tutti di tipo centrifugo. Per quanto riguarda i compressori monostadio (C1,C2,C3,C4) sono note le condizioni dei flussi a monte, mentre si impostano per tentativi (con appositi design spec settati nell'ambiente Aspen©) i rendimenti isoentropici sino a

Tabella 3.1: Risultati ottenuti dalla calibrazione dei compressori C1, C2, C3, C4

		C1	C2	C3	C4
Net work required	kW	10,72855	10,81316	4,008791	0 ¹
Efficiency		0,856226	0,8966	0,871878	0,6
Mechanical efficiency		1	1	1	1
Outlet pressure	bar	1,84	3,36	5,19	5,314616
Outlet temperature	°C	68,07564	81,25515	64,5106	23,31605
Isentropic outlet temperature	°C	59,3856	74,9746	58,87409	22,00354
Vapor fraction		1	1	1	1

che le condizioni a valle corrispondono a quelle fornite. Per il compressore multistadio interrefrigerato (C5) l'obiettivo aggiuntivo è quello di scegliere il corretto numero di stadi di compressione, in modo che la temperatura in uscita da ognuno di essi non superi un determinato limite, che comprometterebbe il funzionamento del compressore stesso. Una volta noto il rendimento isoentropico di ogni compressore è utile trovare anche quale sia il suo consumo in termini di potenza elettrica poichè esso sarà utilizzato nell'analisi energetica del sistema.

Ricapitolando quanto detto nei compressori C1, C2, C3, C4 vengono impostati i rendimenti isoentropici in modo da ottenere le condizioni termodinamiche mostrate in tabella 3.6 a pagina 78. I risultati ottenuti sono mostrati in tabella 3.1. Si nota in particolare che il rendimento del compressore C4 è piuttosto basso; il motivo è da ricercare nel fatto che esso è bilanciato con l'espansore usato nel bilancio energetico della sezione fredda, per cui il salto di pressione imposto è a sua volta molto piccolo, infatti come si nota sempre in tabella 3.6 a pagina 78 si passa da 5,14 bar a 5,36 bar. Il compressore C4 dovendo elaborare un β_{compr} molto vicino ad uno si trova in condizioni di lavoro non ottimali e quindi il rendimento si abbassa rispetto a quello massimo. Nel caso del compressore C5 non è possibile far variare il rendimento di compressione degli stadi per ottenere le condizioni richieste nel flusso a valle in quanto esse dipendono sia dallo scambio termico tra una compressione e l'altra che dalle condizioni dei flussi in uscita da ogni stadio. Per di più vengono fornite solo le condizioni termodinamiche del flusso alla sezione di uscita del compressore. Per questi motivi si decide di ipotizzare che la portata di gas venga raffreddata tra un salto e l'altro utilizzando aria alla temperatura ambiente, che porta il flusso sino a 30°C. Inoltre si decide in un primo tentativo di utilizzare 5 stadi con lo stesso rapporto di compressione e con rendimento isoentropico pari a 0,8, verificando in un secondo momento che la temperatura di uscita da ogni stadio non superi i 100°C, come indicato in (rif timmerhaus). In pratica si tratta di una sorta di dimensionamento di massima piuttosto che di una verifica. Date le condizioni in ingresso ed

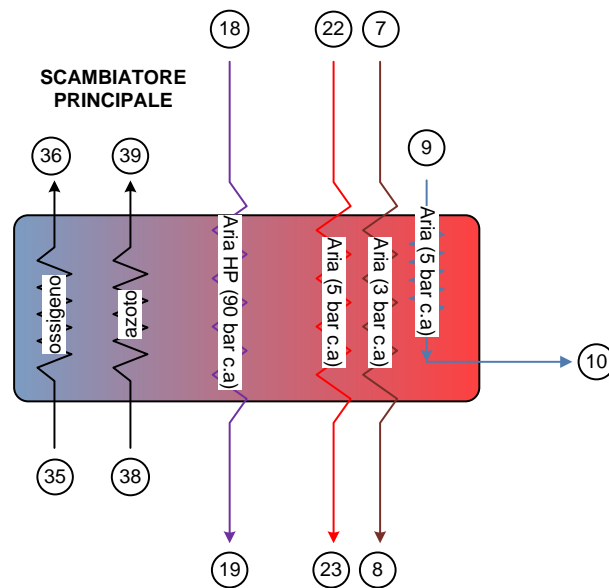


Figura 3.1: schema dei flussi in entrata ed uscita dallo scambiatore principale

uscita presentate in tabella 3.6 a pagina 78 si ottengono la potenza elettrica assorbita e quella termica scambiata, presenti nel riepilogo della soluzione in tabella ..

3.0.11 Calibrazione dello scambiatore principale

In un ottica di verifica dello scambiatore principale si vuole innanzitutto rappresentare il diagramma di scambio termico T-Q ed in secondo luogo capire dove si trova il punto di pinch, cioè il punto in cui il valore della differenza di temperature tra le correnti calde e fredde è minimo. In figura 3.1 viene presentato uno schema che ricalca ciò che accade nel componente considerato: due flussi freddi, quello di azoto quasi puro (flusso 35) e quello ad alta concentrazione di ossigeno (flusso 38) entrano al lato freddo e devono essere riscaldati dai flussi di aria entranti al lato caldo (flussi 7, 9, 18, 22), che a loro volta devono essere raffreddati prima di alimentare le colonne. Tutti i flussi coinvolti nello scambio si trovano a pressioni ben definite, a parte quello a circa 90 bar, la cui pressione dipende da come viene scelto il pinch point. Come già fatto per i compressori si procede con la verifica dell'elemento cioè impostando le condizioni dei flussi entranti ed uscenti, facendo riferimento ai dati forniti dalla *Air Products Inc.* ripresentati in tabella 3.2. Il diagramma T-Q che si ottiene viene presentato in figura mentre in tabella ... vengono indicati i parametri termodinamici nelle sezioni notevoli dello scambiatore. Analizzando le condizioni imposte in verifica si possono fare alcune considerazioni utili per

Tabella 3.2: Condizioni imposte sui flussi dell'alimentazione allo scambiatore principale

Inlet stream	7	9	22	18	35	38
Exchanger side	HOT	HOT	HOT	HOT	COLD	COLD
Outlet stream	8	10	23	19	36	39
Inlet Temperature [C]	20	20	20	20	-173,95	-176,86
Inlet Pressure [bar]	3,36	3,36	5,315	89,9	1,33	41,24
Inlet vapor fraction	1	1	1	1	1	0
Outlet temperature [C]	-170,83	-175,41	-173,38	-160,32		
Outlet Pressure [bar]	3,33	3,27	5,215	89,8	1,2	41
Outlet vapor fraction	1	1	1	0	1	1

la fase di progetto del componente. Innanzitutto come già detto le pressioni dei flussi di aria che alimentano le colonne sono tutte fissate: la pressione della portata ricca di ossigeno dipende dalle richieste del gassificatore, la pressione dell'azoto è pari a quella in testa alla colonna di bassa pressione (e dipende unicamente dalla pressione al ribollitore meno le cadute provocate dal vapore che risale gli stadi).

In secondo luogo si possono fare alcune considerazioni anche sulle temperature; i flussi 7 e 22 devono essere portati ad una temperatura più alta di quella di vapor saturo così che essi siano in forma di vapore surriscaldato e possano creare la portata di vapore che risale lungo le colonne MP ed HP. Il flusso 9 viene portato ad una temperatura tale per cui l'espansione successiva dia vapore saturo, o circa tale, in quanto anche questo flusso deve aumentare la portata di vapore che risale la colonna di bassa pressione. La temperatura del flusso 38 è facilmente ipotizzabile alla prima iterazione se si suppone di avere ossigeno al 95%² e se si nota che si tratta di liquido saturo alla pressione della colonna BP che viene a sua volta compresso dalla pompa criogenica sino a 40 bar. La temperatura del flusso 35 può essere ipotizzata in un primo tentativo tenendo conto che prima di scambiare calore al subcooler l'azoto (flusso 34) è allo stato di vapore saturo, a pressione nota.

Per quanto riguarda le portate la suddivisione dell'aria aspirata all'inizio deve essere fatta in base alle seguenti esigenze:

- garantire che il flusso 9 sia sufficiente a bilanciare energeticamente (con la sua espansione) la Cold Box, in quanto sono presenti differenze tra le entalpie di ingresso-uscita allo scambiatore e rientrate termiche, come già affermato in sezione 2.0.6 a pagina 41;

²dato che questa è la concentrazione che si vuole ottenere, alla convergenza del calcolo le condizioni termodinamiche ipotizzate non varieranno di molto

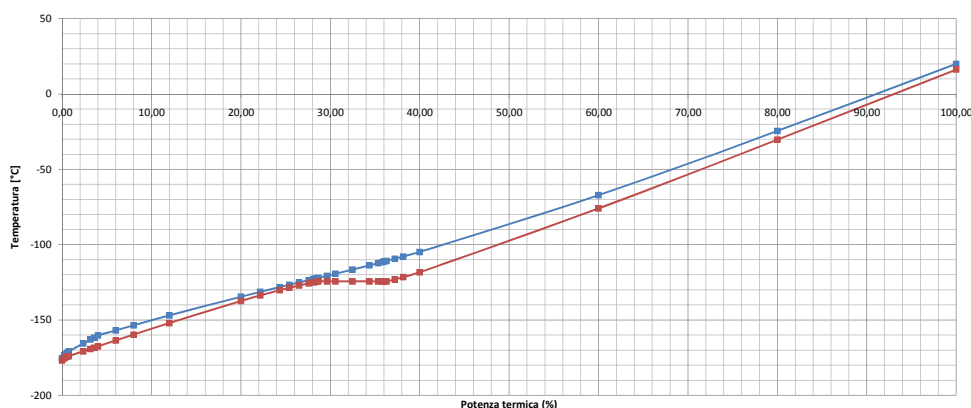


Figura 3.2: diagramma TQ dello scambiatore principale, nel caso i flussi abbiano le stesse condizioni termofluidodinamiche di quelli forniti nella scheda dalla Air Products Inc.

- garantire che i flussi alle colonne diano una separazione ottimale, come si vedrà più avanti nel capitolo relativo al progetto;

Infine si deve ricordare che per diverse suddivisioni del flusso iniziale cambiano le potenze assorbite dai singoli compressori ma soprattutto cambia la pressione da dare alla corrente di bilanciamento dello scambiatore. Per questo motivo un discorso a parte deve essere fatto per il flusso 18, dato che il bilanciamento dello scambio termico può essere realizzato in due maniere:

- facendo variare la portata del flusso e mantenendo fissa la sua pressione (che deve essere sufficientemente elevata);
- facendo variare la pressione del flusso mantenendo inalterata la portata.

Scegliendo la prima modalità di regolazione l'entalpia del flusso non cambia mentre nel secondo caso sì. Come si vedrà più avanti, si sceglie di impostare la pressione di 18 in modo che venga mantenuto un ΔT attendibile al punto di ebollizione, mentre la portata dello stesso flusso viene calcolata per garantire il raggiungimento di una determinata temperatura (prestabilita). Analizzando il diagramma T-Q che si ottiene dal calcolo di verifica si possono fare alcune considerazioni di interesse:

- il punto di pinch globale (ossia il valore minimo) si trova in uscita al lato freddo tra i flussi 9 (alimentazione BP) e 35 (flusso ricco di ossigeno);
- il punto di pinch che in realtà regola l'intero scambio (dato che il valore al lato freddo è fissato dalle condizioni termiche, le quali sono a loro volta) è quello al punto di ebollizione della corrente ricca di ossigeno;

- le portate vengono inserite ed estratte in punti precisi dello scambiatore, per cui solo i flussi 9 e 35 attraversano per intero l'elemento.

Quanto appena affermato dipende dal fatto che Aspen© analizza il componente suddividendolo in elementi finiti, in ognuno dei quali valuta le capacità termiche dei flussi ($C_j = c_{p,j} \dot{m}_j$) e decide la percentuale di potenza termica che ognuno di essi deve scambiare, in modo che la temperatura di tutti i flussi di un lato sia la stessa ad ogni step. Inoltre se un flusso possiede una determinata temperatura iniziale viene inserito nella sezione che si trova alla sua stessa temperatura, e viene estratto quando vengono raggiunte le condizioni impostate dal progettista. Il risultato finale è che il diagramma presenta due flussi, uno che è l'insieme delle portate al lato caldo ed uno che è l'insieme delle portate al lato freddo.

In conclusione, si nota che l'elemento è stato impostato in modo che la differenza di temperature al pinch point globale sia di $1,5^\circ\text{C}$, mentre il ΔT al punto di ebollizione è di circa $2,5^\circ\text{C}$. Essi sono valori attendibili dato che in criogenia si cerca di minimizzare il salto di temperature tra due sorgenti che si scambiano potenza termica, poichè al diminuire delle temperature assolute aumenta il peso del salto sulle irreversibilità del processo.

3.0.12 Calibrazione dello scambiatore secondario (Sub-cooler)

Lo scambiatore secondario, detto anche Subcooler, deve operare uno scambio termico tale per cui viene fatto riscaldare l'azoto (flusso 34) in uscita dalla colonna di bassa pressione mentre vengono raffreddati i flussi di alimentazione della colonna stessa (flussi 26, 30, 32, 28, 24), i quali provengono dagli altri componenti del sistema. La temperatura di uscita dell'azoto dipende ovviamente dallo scambio termico, tuttavia nella tabella ?? si nota che essa è simile a quella del flusso 38 ricco di ossigeno (quest'ultimo però si trova ad una pressione ben più elevata). Lo schema presentato in figura 3.3 riassume quanto detto. Nel caso del subcooler la procedura di verifica è la stessa seguita per lo scambiatore principale per cui vengono presentate direttamente le condizioni impostate in tabella ?? ed il riepilogo della soluzione del calcolo in tabella ?. Infine in figura 3.4 viene presentato il diagramma T-Q dello scambio termico; in esso si nota che il calcolo è avvenuto nella stessa maniera dello scambiatore principale, tuttavia si nota una maggiore differenza tra le temperature dei flussi al lato caldo. Anche in questo caso è possibile effettuare alcune considerazioni in merito alle condizioni termodinamiche dei flussi che entrano-escono da questo componente. Innanzitutto le pressioni e le temperature delle correnti al lato caldo sono determinate perchè vengono

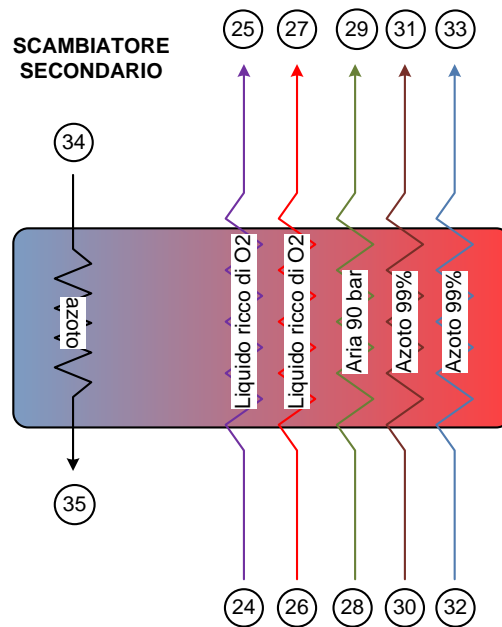


Figura 3.3: schema dei flussi in entrata ed uscita dallo scambiatore secondario (detto 'subcooler')

calcolate in precedenza, mentre anche le portate sono determinate dalle separazioni effettuate nelle colonne MP ed HP. Si ipotizza inoltre che tutti i flussi di alimentazione abbiano all'uscita una temperatura tale per cui dopo l'espansione essi si trovano nelle condizioni di liquido saturo (o circa). Per quanto le condizioni termodinamiche del flusso 34 esse sono note se si ipotizza una composizione di primo tentativo, infatti il flusso in uscita in testa alla colonna si trova in forma di vapor saturo, mentre sua portata è una frazione di quella totale aspirata, dipendente anch'essa dalla composizione. Dato che le condizioni in entrata ed uscita al lato caldo sono fissate, l'unico parametro in grado di essere modificato per dare il corretto bilancio energetico allo scambiatore è la temperatura del flusso 35 (flusso 34 in uscita). Come al solito un discorso a parte deve essere effettuato per il flusso 28; esso ha una pressione fissata a monte mentre la sua portata dipende da come viene suddivisa la portata di 18 tra le colonne.

3.0.13 Calibrazione della colonna di alta pressione (High Pressure)

La colonna di alta pressione (HP), operante a circa 5 bar, è formata da 50 stadi costituiti da piatti forati in alluminio. Per alimentarla si utilizzano

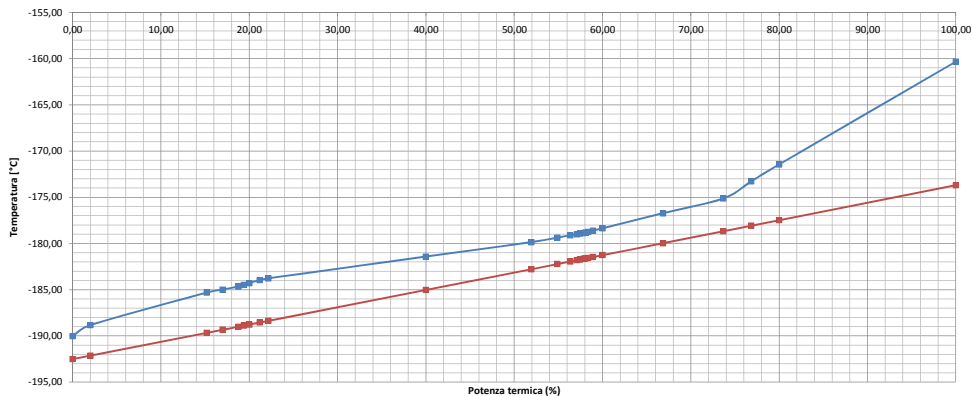


Figura 3.4: diagramma TQ dello scambiatore secondario

due portate di aria raffreddata, una principale ed una secondaria derivata dalla corrente a 90 bar. L'alimentazione principale (flusso 23) deve sopprimere all'assenza in colonna del ribollitore per cui deve trovarsi allo stato vapore; per questo motivo si raffredda tale flusso sino alla temperatura di -173°C circa e si sceglie di posizionarlo nei piatti in coda alla colonna. Il valore di temperatura scelto dipende anche da quanta potenza termica viene sottratta a tale flusso all'interno dello scambiatore principale. Si sottolinea che se si alimentasse il flusso principale negli stadi intermedi si avrebbe il blocco del funzionamento per mancanza di vapore nei piatti inferiori all'alimentazione stessa, data l'assenza del ribollitore.

Per quanto riguarda la portata secondaria (flusso 21) essa deve prima essere fatta espandere sino alla pressione di lavoro (inviare una portata a 90 bar potrebbe causare gravi problemi in una colonna a 5 bar) attraverso una laminazione isoentalpica da effettuare attraverso una valvola J-T (flusso 21C), che causa una ulteriore diminuzione di temperatura (vedi la sezione 1.0.4 a pagina 21). L'espansione fino a 5 bar porta l'aria nelle condizioni di stato bifase, per cui si ha una certa quantità di liquido nel flusso. La temperatura è inoltre determinata dalle condizioni termodinamiche a monte della valvola di laminazione e dalla pressione a valle della stessa, ed è di circa -176°C . Prima di analizzare quello che accade nella colonna di alta pressione è necessario conoscere con che rapporto di riflusso essa opera. Ulteriore difficoltà è rappresentata dal fatto che il programma di calcolo necessita di conoscere il numero di stadi oltre che un valore del rapporto di riflusso, mentre non consente di conoscere il valore minimo di quest'ultimo, ne tanto meno il punto di alimentazione ottimale. Detto questo, una volta fissato il numero di piatti, la locazione dei feed e considerando che tale componente opera una rettifica (non c'è il ribollitore), esiste un solo valore del rapporto di riflusso per

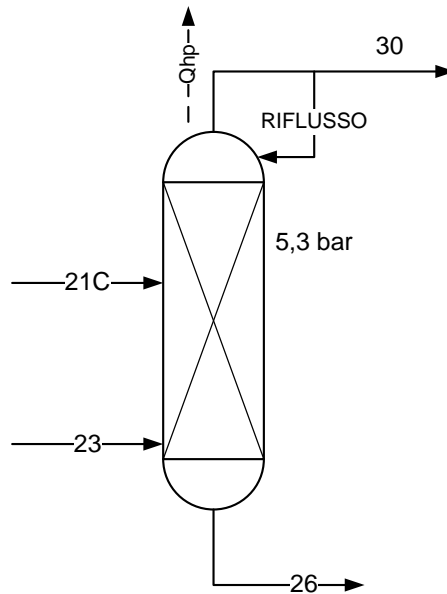


Figura 3.5: schema colonna di alta pressione

il quale la portata di distillato in uscita alla base è uguale a quella indicata nello schema ???. Pertanto, una volta stabilito il posizionamento di primo tentativo, è possibile sfruttare una ricerca obiettivo sul rapporto di riflusso, così da ottenere la concentrazione voluta al distillato inferiore (flusso 26). La concentrazione del flusso distillato in testa dipende dal posizionamento, il quale deve essere ottimizzato (ossia l'alimentazione secondaria deve trovarsi a cavallo dell'intersezione fra le curve di lavoro). Per trovare il corretto piatto di alimentazione si sfrutta il metodo grafico del diagramma di McCabe-Thiele, anche se esso risulta essere un metodo piuttosto approssimativo (per le ragioni indicate nel capitolo 1). In pratica si sposta l'alimentazione secondaria (flusso 23) sino a quando non vengono raggiunte delle condizioni accettabili³ anche al distillato di testa. Un buon indice del grado di separazione operata è il rapporto fra le moli in ingresso e quelle in uscita del fluido di riferimento, in questo caso l'azoto, dato che è il più volatile:

$$\eta_{rec_{N_2}} = \frac{F_{30}}{(F_{23} + F_{21})} \quad (3.1)$$

Nella quale F_{23} e F_{21} sono le portate molari di azoto entranti nella colonna, mentre F_{30} è la portata di azoto in uscita in testa alla colonna. Più è alto il valore di $\eta_{rec_{N_2}}$ più aumenta la separazione effettuata.

Riassumendo, l'algoritmo di calibrazione scelto è il seguente:

³confrontabili con quelle del rispettivo flusso nello schema di riferimento

1. decisione del numero di piatti da adottare e scelta del valore iniziale del rapporto di riflusso;
2. impostazione delle stesse condizioni termodinamiche dei flussi in ingresso indicate nello schema di riferimento;
3. posizionamento arbitrario della portata di alimentazione secondaria (flusso 21);
4. ricerca obiettivo sul rapporto di riflusso;
5. costruzione del diagramma MCT della trasformazione;
6. valutazione dell'andamento della concentrazione di vapore (del componente di riferimento, in questo caso l'azoto) e verifica che l'alimentazione sia posta a cavallo dell'intersezione fra le curve di lavoro⁴. In alternativa è anche possibile valutare il parametro $\eta_{rec_{N_2}}$, definito nell'equazione 3.1;
7. se necessario il posizionamento non è ottimale si sposta l'alimentazione secondaria, tornando al punto 3.

La procedura è completata quando sia il posizionamento che il rapporto di riflusso trovati forniscono soddisfacenti (in riferimento alle composizioni fornite nello schema d'esempio) composizioni in uscita. E' probabile che, essendo il numero di stadi ipotizzato, le composizioni dei flussi 26 e 30 siano leggermente differenti da quelle fornite. Nonostante ciò si decide comunque di non modificare tale valore poiché esso è un numero intero e non consente di realizzare una ricerca obiettivo efficiente. Infine, si sottolinea che l'algoritmo utilizzato consente di trovare le condizioni di funzionamento ottimali nel caso vengano fissati i piatti e la composizione del flusso 26 (distillato in coda), mentre la composizione del flusso 30 viene calcolata di conseguenza. Alimentando la colonna di alta pressione al 25° piatto il diagramma MCT di figura indica che il posizionamento è quasi corretto in quanto l'alimentazione si trova a cavallo dell'intersezione delle due curve (che in figura sono state approssimate con delle rette) e che il numero di stadi scelto è sufficiente a raggiungere le composizioni in uscita indicate dalla *Air products*. Tuttavia le curve di lavoro si trovano talmente vicine alla curva di equilibrio da rendere difficoltosa l'analisi; per questo motivo si decide di confrontare gli andamenti

⁴Il fatto che il numero di stadi sia elevato non comporta necessariamente che la colonna funzioni efficientemente poiché potrebbe essere stata fatta una scelta errata del piatto di alimentazione. La bontà del sistema è invece indicata da come vengono sfruttate le curve di lavoro e dal punto in cui la curva spezzata (di lavoro) va ad appoggiarsi ad entrambe.

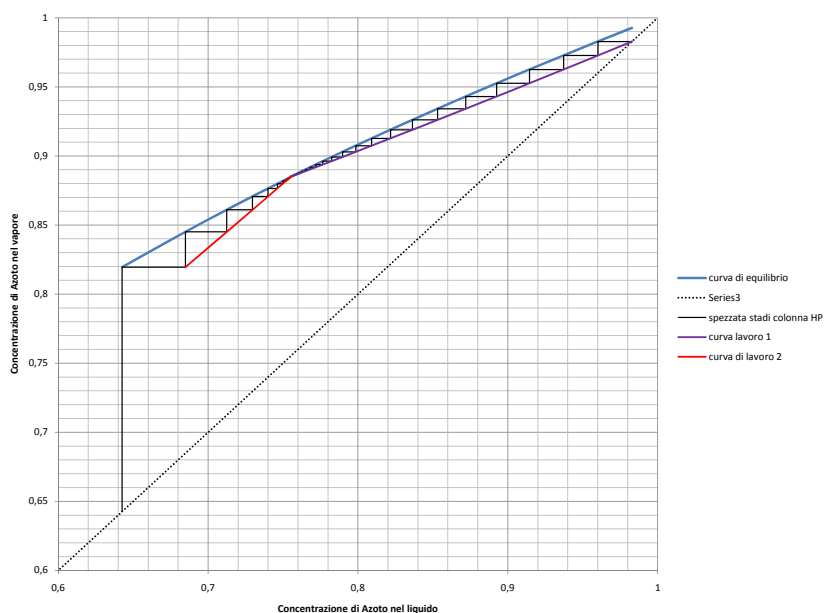


Figura 3.6: Diagramma di McCabe-Thiele per la colonna di alta pressione, alimentazione al 25° piatto

della concentrazione di azoto in fase vapore lungo la colonna in quattro casi diversi, rappresentati in figura 3.7. Da quest'ultima si deduce che porre l'alimentazione al 25° piatto non è del tutto corretto poichè si ottiene una migliore distribuzione lungo la colonna se si alimenta la corrente secondaria al 31° piatto.

In conclusione si può affermare che il dimensionamento di questo componente è stato fatto con l'obiettivo di ottimizzare la separazione e di diminuire la potenza termica scambiata dalla colonna al contorno; guardando di nuovo il diagramma MCT si nota che l'intersezione delle curve di lavoro arriva quasi a toccare la curva di equilibrio, il che è segno del fatto che il rapporto di riflusso è prossimo a quello minimo (ciò si poteva anche dedurre dal fatto che sono stati adottati molti stadi). In tabella 3.3 viene indicato un riepilogo delle condizioni di funzionamento dedotte per la colonna considerata.

3.0.14 Calibrazione della colonna di media pressione

La colonna di media pressione è molto simile a quella HP, tuttavia, date le differenti condizioni termodinamiche è necessario seguire ancora la stessa procedura di verifica e calibrazione effettuata nella sezione precedente. Il flusso principale (flusso 8) si trova ancora nelle condizioni di vapor surriscaldato mentre il flusso secondario viene estratto dalla portata a 90 bar (come avviene

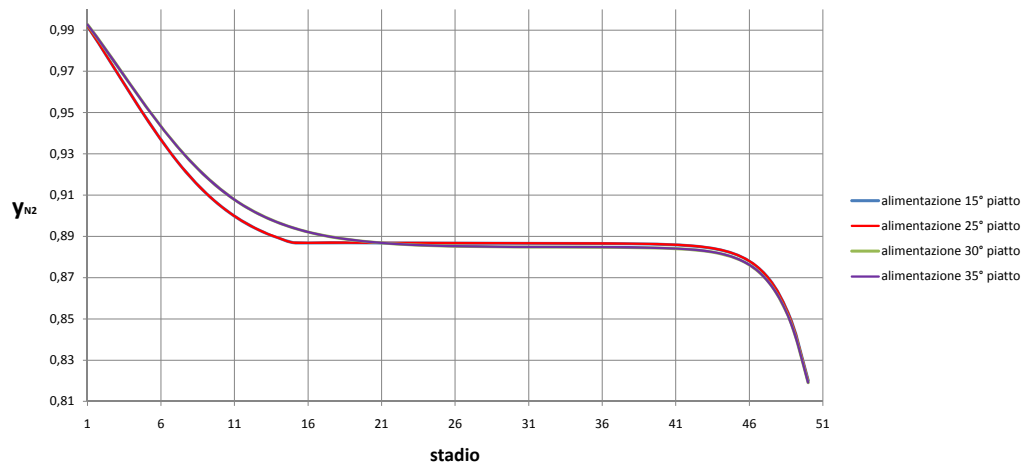


Figura 3.7: Concentrazione del componente più volatile in fase vapore (lungo la colonna di alta pressione) in quattro differenti casi di posizionamento dell'alimentazione secondaria

per la colonna di alta pressione). Il calore ceduto al condensatore viene inviato ad un ribollitore posto in un punto intermedio della colonna di bassa pressione.

In partenza si sceglie anche in questo caso di alimentare il flusso secondario al 25° piatto, mentre l'alimentazione principale viene in ogni caso mandata in coda alla colonna (pena il blocco della stessa). Una volta lanciato il calcolo si ottiene il diagramma di figura 3.9 nel quale la curva blu è quella di equilibrio, mentre in rosso vengono evidenziati i tratti delle curve di lavoro (approssimate dalle rette in grigio) che sono stati sfruttati per effettuare la separazione. Si nota che il piatto dove si collega la portata secondaria si trova troppo in alto, cioè l'alimentazione non è stata posta a cavallo dell'intersezione delle curve di lavoro. Perciò la disposizione scelta è molto sconveniente e sfrutta eccessivamente la curva inferiore, portando ad un sovrannumero di stadi di separazione, a parità di risultato finale. Si decide quindi di spostare la portata secondaria ad un piatto situato più in basso: il 28°. Con la modifica apportata nel posizionamento si ha un netto miglioramento delle condizioni lungo la colonna, soprattutto per quanto riguarda l'andamento della concentrazione di azoto in fase vapore, che risulta essere più regolare (come mostrato in figura 3.10. In tabella 3.4 invece viene riportato il riepilogo della procedura di calibrazione. Le conclusioni sono analoghe a quelle fatte per la colonna di alta pressione.

Tabella 3.3: Riepilogo risultati della calibrazione sulla colonna di alta pressione

parametri operativi		
R	0,783073	(molare)
N_{stadi}	50	
Q_{cond}	-7040,08	W
T_{cond}	-178,753	°C
T_{st50}	-175,116	°C
boilup ratio	1,067354	(molare)
boilup rate	126,0404	kg/hr
bottoms rate	121,1447	kg/hr
posizionamento		
posiz 21	31°	
posiz 23	50°	
split fraction = ηrec_{N_2}		
N2 (30)	0,518347	
O2 (26)	0,965967	
concentrazioni molari		
	26	30
N2	0,641	0,9797
O2	0,345	0,0173
Ar	0,014	0,00302

3.0.15 Calibrazione della colonna di bassa pressione

Come già affermato nel capitolo precedente, la colonna di bassa pressione è l'elemento fondamentale dell'impianto di separazione dell'aria. In figura ?? viene rappresentato uno schema dei flussi in ingresso ed in uscita nel quale per chiarezza è stato introdotto anche lo scambiatore secondario. Si può notare che la colonna in questione sfrutta le portate provenienti dalle altre colonne, cioè i flussi 24 (25B), 26 (27B), 30 (31B), 32 (33B), più le alimentazioni principale e secondaria, rappresentate rispettivamente dai flussi 11 (11B) e 28 (29B). In generale tutti i flussi tranne l'11B al momento dell'immissione in colonna si trovano molto vicini alle condizioni di liquido saturo, alla pressione del piatto dove sono alimentati. I flussi di calore provenienti dai condensatori delle colonne HP e MP sono alle rispettive temperature di condensazione (alla pressione dei piatti di testa), le quali vengono calcolate nelle verifiche precedenti. Si ipotizza inoltre di operare la separazione utilizzando un numero di piatti pari a 100. L'effetto dell'immissione laterale di calore proveniente dalla colonna di media pressione è positivo per quanto riguarda l'efficienza termodinamica della colonna di bassa pressione (vedi [12]), infatti, come si nota dalla figura 3.11, la presenza di una alimentazione di calore provoca un

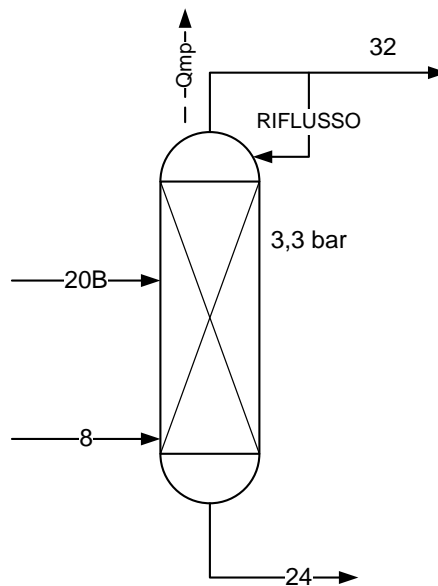


Figura 3.8: schema colonna di media pressione

aumento dell'inclinazione della curva di lavoro più inferiore, e alle seguenti conseguenze:

- aumento del numero di stadi necessario ad operare la stessa separazione⁵, a parità di rapporto di riflusso;
- diminuzione del calore richiesto al ribollitore posto alla base della colonna, a sua volta fornito dal condensatore della colonna di alta pressione.

Come verrà sottolineato dall'analisi entropica realizzata al capitolo 4, con la diminuzione del calore scambiato tra colonna HP e colonna BP diminuiscono anche le irreversibilità generate da questo scambio, mentre le irreversibilità generate dallo scambio termico con la colonna di media pressione, aggiunta per fornire il calore che non è stato fornito dalla colonna HP, sono inferiori in quanto generate ad una temperatura (assoluta) superiore.

Il problema principale sia nel dimensionamento che nella verifica di questo componente è quello del posizionamento dei 'feed', in quanto si hanno complessivamente 6 flussi materiali e due flussi termici, quindi, tornando a quanto detto in sez 1.0.5 a pagina 24, si hanno 7 curve di lavoro⁶. Il primo tentativo

⁵nel caso della colonna di bassa pressione questo effetto è poco pronunciato, in quanto con il posizionamento scelto vengono sfruttate di più le altre curve di lavoro

⁶il flusso di calore è da considerarsi alla stregua di un flusso materiale, poichè modifica le portate di liquido e di vapore che attraversano la colonna

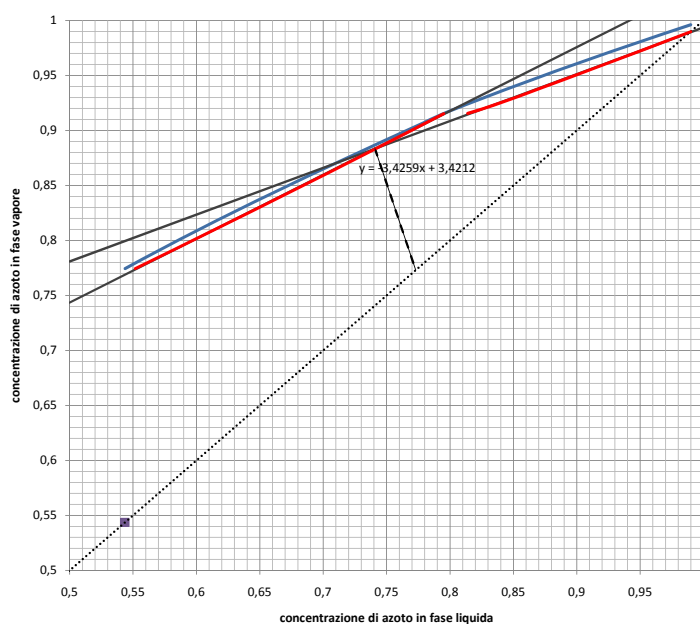


Figura 3.9: Diagramma MCT per la colonna di media pressione alimentando il flusso secondario al 25° piatto. In rosso sono evidenziati i tratti delle curve di lavoro utilizzati nella separazione

deve essere fatto tenendo conto delle composizioni e dello stato fisico delle alimentazioni perciò si decide di immettere le correnti con una più elevata concentrazione di azoto in testa alla colonna, mentre i flussi con più ossigeno ai piatti più in basso. Riepilogando:

- il flusso 11B viene alimentato al piatto 85°;
- il flusso 25B viene alimentato al piatto 80°;
- il posizionamento dei flussi 31B e 33B (a più alta concentrazione di azoto) viene fatto rispettivamente al 5° piatto ed al 1° piatto (condensatore);
- il flusso 27B viene inviato al 55° piatto;
- il flusso 29B viene inviato al 38° piatto;

Per quanto riguarda il flusso di calore proveniente dalla colonna di media pressione è necessario procedere per tentativi, per cui si realizzano dei cicli di calcolo per cercare la distribuzione di temperatura, senza modificare il posizionamento delle alimentazioni materiali. Una volta note le temperature presenti ad ogni piatto è quindi possibile scegliere quello dove posizionare il

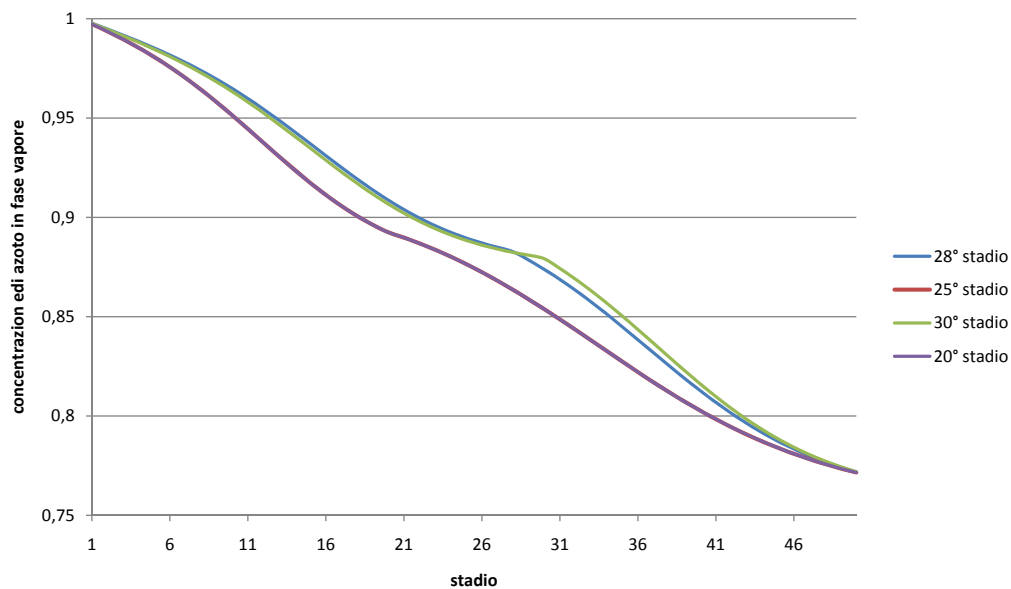


Figura 3.10: Concentrazione del componente più volatile in fase vapore (lungo la colonna di media pressione) in quattro differenti casi di posizionamento dell'alimentazione secondaria

secondo ribollitore in modo che si abbia un ΔT di almeno 1°C tra il flusso che condensa (MP) e quello che evapora (flusso bifase in colonna).

Una volta che il posizionamento iniziale è stato completato si procede fissando le condizioni dei flussi in ingresso (portata, composizione, temperatura, pressione) ed avviando il calcolo della colonna, in modo da ottenere per la portata 37 lo stesso valore fornito dallo schema ???. Dato che il riflusso in colonna viene effettuato grazie alle portate di 31B e 33B (in assenza del condensatore), fissando anche la portata di distillato di testa (34) si fissa a sua volta il rapporto di riflusso (R). Per un dato valore di R ed un certo numero di stadi (ipotizzato pari a 100) si ottiene una separazione che dipende solamente dal posizionamento delle alimentazioni, cioè, in altre parole, è possibile ripetere il procedimento seguito già per le altre due colonne, facendo variare R ed il posizionamento sino a che non si raggiungono composizioni desiderate nei due distillati. In figura 3.12 viene rappresentato il diagramma MCT del primo tentativo di separazione, in esso oltre alla curva di equilibrio sono stati disegnati i tratti delle curve di lavoro sfruttati nella separazione; l'operazione ha richiesto un rapporto di riflusso pari a 0,19150661.

Ottenuta la soluzione di primo tentativo si procede analizzando il posizionamento di ogni alimentazione. Per capire se esso è avvenuto correttamente si effettua la stessa analisi grafica realizzata nel caso delle colonne MP ed HP: si

Tabella 3.4: Riepilogo risultati della calibrazione sulla colonna di media pressione

parametri operativi		
R	0,80175551	(molare)
N_{stadi}	50	
Q_{cond}	-8735,6476	W
T_{cond}	-184,55534	°C
T_{st50}	-179,86284	°C
boilup ratio	1,81472363	(molare)
boilup rate	156,95963	kg/hr
bottoms rate	89,3814408	kg/hr
posizionamento		
posiz 20C	28°	
posiz 8	50°	
split fraction= ηrec_{N_2}		
N2 (32)	0,67601868	
O2 (24)	0,99592047	
composizioni		
	24	32
N2	0,5395	0,9948
O2	0,4448	0,0016
Ar	0,0157	0,0036

controlla che l'immissione dei flussi avvenga a cavallo delle intersezioni tra le curve-rette di lavoro⁷ e si verifica anche che l'andamento della concentrazione del componente più volatile abbia un andamento 'regolare'. Si nota che:

- il flusso 11B deve essere alimentato più in alto, perciò viene portato al piatto 84°;
- il flusso 25B deve essere alimentato vicino al piatto di immissione del flusso 11B, l'83°;
- il posizionamento dei flussi a più elevata concentrazione di azoto (31B e 33B) è corretto;
- il flusso 27B deve essere spostato verso il basso, perciò si decide di inviarlo al piatto 75°.
- il flusso 29B non deve essere spostato;

⁷anche la composizione del feed da immettere fornisce un ottima indicazione per il posizionamento

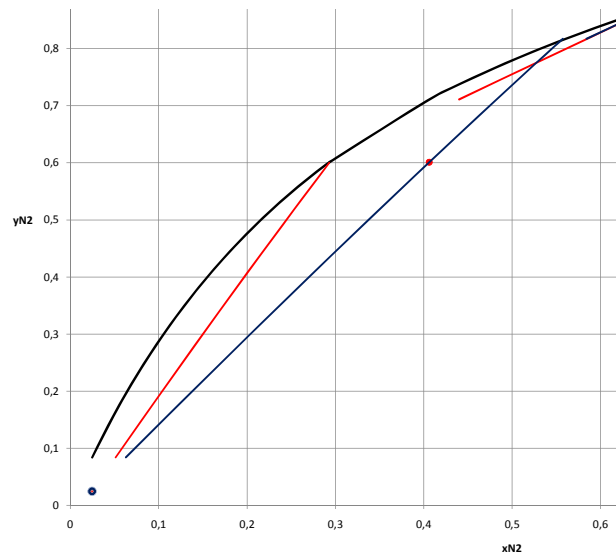


Figura 3.11: diagramma MCT per la colonna BP, nei due casi con (rosso) e senza (blu) immissione laterale di calore proveniente dalla colonna MP, a parità di tutte le altre condizioni di funzionamento (e di alimentazione)

Inoltre, è necessario verificare che allo stadio dove avviene l'immissione laterale di calore si abbia un valore del δT sufficientemente elevato. Se ciò non fosse è necessario ripetere il calcolo spostando di volta in volta solo tale flusso. Il calore immesso lateralmente, rilasciato a circa $-184,5^{\circ}\text{C}$, viene inviato al piatto 87° che si trova ad una temperatura di circa $-185,4^{\circ}\text{C}$, per cui il salto di temperatura è accettabile.

Applicando le variazioni appena elencate si ottiene un rapporto di riflusso pari a 0,19162229 ed inoltre si ha un miglioramento nella separazione, infatti i valori delle grandezze $\eta_{rec_{N_2}}$ e $\eta_{rec_{O_2}}$ (dette anche *split fraction*) passano da:

$$\eta_{rec_{O_2}} = 0,98577551 \quad ; \quad \eta_{rec_{N_2}} = 0,99517562 \quad (3.2)$$

$$\eta_{rec_{O_2}} = 0,98671598 \quad ; \quad \eta_{rec_{N_2}} = 0,99524145 \quad (3.3)$$

In figura 3.13 sono rappresentati gli andamenti di y_{N_2} lungo la colonna all'inizio ed alla fine della calibrazione; si nota un andamento più regolare della concentrazione di azoto in fase vapore. In conclusione, dopo la procedura di calibrazione si ottiene la tabella 3.5 riepilogativa delle condizioni operative in colonna.

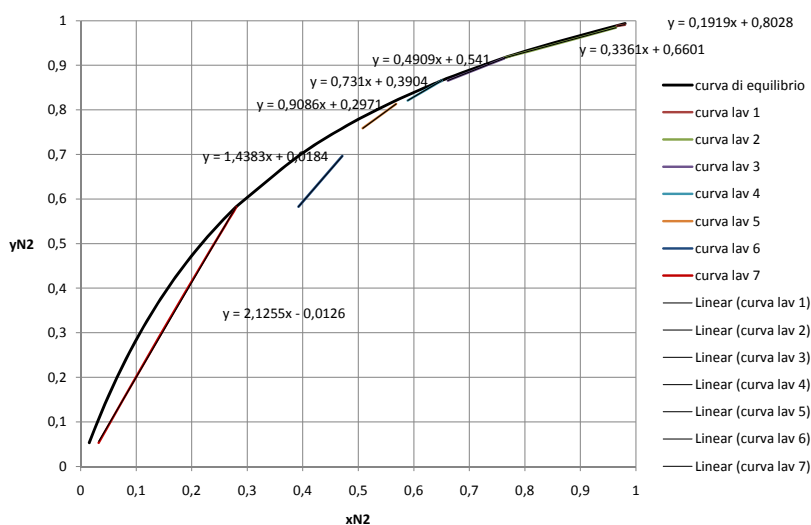


Figura 3.12: diagramma MCT dell'operazione di separazione in colonna BP nel caso di posizionamento iniziale

3.0.16 Calibrazione della pompa criogenica

La pompa dell'ossigeno liquido per essere calibrata necessita solamente l'impostazione del flusso in ingresso (composizione, portata, temperatura e pressione). Successivamente viene fatto variare il suo rendimento sino ad ottenere in uscita le stesse condizioni termodinamiche fornite dalla *Air Products*. Nel caso dell'impianto considerato si tratta di portare il flusso 37, il quale ha concentrazione di ossigeno pari al 95%, sino alla pressione di 41,24 bar e alla temperatura di $-176,92^{\circ}\text{C}$; per realizzare questa trasformazione è stato trovato un rendimento pari a circa 0,5314. Si tratta di un valore

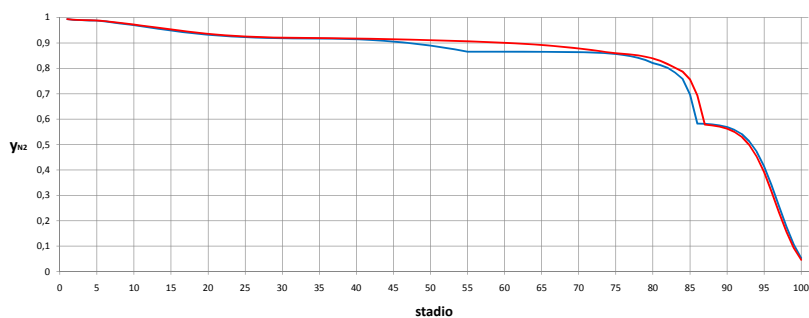


Figura 3.13: diagramma di andamento del componente più volatile (azoto) in fase vapore, lungo la colonna di bassa pressione, nei casi iniziale (blu) e finale (rosso)

Tabella 3.5: Riepilogo risultati della calibrazione sulla colonna di bassa pressione

parametri operativi		
R	0,19162229	(molare)
N_{stadi}	100	
Q_{cond}	0	W
Q_{rib}	7062,843	W
T_{cond}	-192,82386	°C
T_{rib}	-180,00826	°C
boilup ratio	0,81917031	(molare)
boilup rate	123,689169	kg/hr
bottoms rate	151,315512	kg/hr
posizionamento		
posiz 33B	1°	
posiz 31B	5°	
posiz 29B	38°	
posiz 27B	75°	
posiz 25B	83°	
posiz 11B	84°	
calore MP	87°	
split fraction= η_{rec}		
N2 (32)	0,99524145	
O2 (24)	0,98671598	
composizioni		
	34	37
N2	0,99384724	0,01707561
O2	0,00355744	0,94953766
Ar	0,00259530	0,03338672

piuttosto basso tuttavia esso è giustificato dal fatto che la pompa utilizzata non è convenzionale.

3.0.17 Note

Si ricorda che le considerazioni fatte per tutte le colonne di separazione *dipendono moltissimo dalle condizioni termodinamiche* dei flussi in ingresso, le quali influenzano a loro volta l'inclinazione delle relative q-lines. per l'analisi di verifica alcune informazioni utili sono state tratte da [2], [1], [5], [14] ed infine [11].

Tabella 3.6: Condizioni impostate sui flussi a monte ed a valle dei compressori per la calibrazione

Flusso	C1		C2		C3		C4		C5		
	ingresso	uscita	ingresso	uscita	ingresso	uscita	ingresso	uscita	ingresso	uscita	
N ₂	77,31	77,31	77,31	77,31	78,12	78,12	78,12	78,12	78,12	78,12	
AR	0,92	0,92	0,92	0,92	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	
O ₂	20,73	20,73	20,73	20,73	20,95	20,95	20,95	20,95	20,95	20,95	
H ₂ O	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
CO ₂	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
MM	28,86	28,86	28,86	28,86	28,96	28,96	28,96	28,96	28,96	28,96	
portata	kg/hr	629,48	629,48	629,48	629,48	323,40	323,40	323,40	323,40	198,87	198,87
	kmol/hr	21,81	21,81	21,81	21,81	11,17	11,17	11,17	11,17	6,87	6,87
pressione	bar(a)	1,01	1,84	1,84	20,00	3,36	3,36	5,19	5,19	5,36	5,26
	°C	9,00	67,98	20,00	81,34	20,00	64,57	20,00	23,26	20,00	20,00
temperatura											

Tabella 3.7: sezioni notevoli dello scambiatore principale ottenute dal calcolo di verifica

Point	cum.duty %	Cumulative Duty Watt	T-Hot °C	T-Cold °C	Delta-T °C	LMTD °C	Zone duty Watt	Zone UA J/sec-K	Cumulative UA J/sec-K	P.P.	Stream/ Phases
1	0,00	0,00	-175,41	-176,92	1,510					GBL	
2	0,22	93,64	-173,38	-175,54	2,162	1,816	93,641	51,553	51,553		OUT INHP
3	0,34	142,89	-172,81	-174,82	2,015	2,087	49,245	23,590	75,143	LOC	IN GN2
4	0,55	227,41	-171,82	-174,42	2,596	2,293	84,523	36,856	111,999		
5	0,75	311,93	-170,83	-174,01	3,182	2,879	84,523	29,355	141,354		OUT INMP
6	2,37	987,72	-165,61	-170,79	5,185	4,103	675,792	164,726	306,080		
7	3,18	1325,62	-162,97	-169,18	6,215	5,684	337,896	59,442	365,523		
8	3,59	1494,57	-161,65	-168,38	6,736	6,472	168,948	26,105	391,627		
9	4,00	1663,52	-160,32	-167,58	7,261	6,995	168,948	24,152	415,780		OUT INVERYHP
10	6,00	2496,31	-156,91	-163,65	6,734	6,994	832,796	119,070	534,849		
11	8,00	3329,11	-153,55	-159,74	6,195	6,461	832,796	128,901	663,750		
12	12,00	4994,70	-146,96	-152,04	5,081	5,62	1665,592	296,378	960,129		
13	20,00	8325,89	-134,51	-137,39	2,876	3,875	3331,185	859,701	1819,829		
14	22,17	9227,69	-131,32	-133,71	2,387	2,624	901,810	343,682	2163,511		
15	24,33	10129,50	-128,2	-130,24	2,046	2,212	901,810	407,675	2571,186		
16	25,42	10580,41	-126,65	-128,62	1,973	2,009	450,905	224,407	2795,593	LOC	
17	26,50	11031,31	-125,11	-127,09	1,980	1,976	450,905	228,135	3023,728		
18	27,58	11482,22	-123,58	-125,7	2,117	2,048	450,905	220,185	3243,913		
19	28,12	11707,67	-122,81	-125,06	2,249	2,183	225,452	103,294	3347,207		
20	28,39	11820,40	-122,43	-124,76	2,335	2,292	112,726	49,189	3396,395		
21	28,67	11933,12	-122,05	-124,48	2,432	2,383	112,726	47,301	3443,697		BP LO2
22	29,62	12329,87	-120,69	-124,47	3,781	3,057	396,751	129,773	3573,470		
23	30,57	12726,63	-119,33	-124,46	5,124	4,419	396,751	89,790	3663,260		
24	32,48	13520,13	-116,56	-124,43	7,870	6,399	793,503	124,005	3787,265		
25	34,38	14313,63	-113,73	-124,41	10,680	9,203	793,503	86,218	3873,483		
26	35,34	14710,38	-112,29	-124,4	12,115	11,38	396,751	34,857	3908,340		
27	35,81	14908,76	-111,55	-124,39	12,845	12,48	198,376	15,901	3924,241		
28	36,05	15007,95	-111,18	-124,39	13,212	13,03	99,188	7,614	3931,855		
29	36,29	15107,14	-110,81	-124,38	13,569	13,39	99,188	7,408	3939,262		DP LO2
30	37,22	15493,29	-109,36	-123,07	13,713	13,64	386,159	28,309	3967,572		
31	38,14	15879,45	-107,88	-121,6	13,717	13,71	386,159	28,156	3995,728		
32	40,00	16651,77	-104,84	-118,35	13,510	13,61	772,318	56,733	4052,461		
33	60,00	24977,66	-67,166	-75,979	8,813	10,99	8325,885	757,271	4809,732		
34	80,00	33303,54	-24,57	-30,317	5,747	7,171	8325,885	1161,019	5970,751		
35	100,00	41629,43	20	16,2149	3,785	4,698	8325,885	1772,188	7742,939		

Tabella 3.8: sezioni notevoli dello scambiatore secondario (Subcooler) ottenute dal calcolo di verifica

Point	Cum duty %	Cumulative Duty Watt	T-Hot °C	T-Cold °C	Delta-T °C	LMTD °C	Zone duty Watt	Zone UA J/sec-K	Cumulative UA J/sec-K	P.P.	Stream in-out
1	0,0	0,0	-190,0	-192,5	2,46	2,85	53,91	18,90	18,90	GBL	
2	2,0	53,9	-188,8	-192,1	3,29	2,85	53,91	18,90	18,90		OUT 32
3	15,2	407,2	-185,3	-189,7	4,35	3,79	353,33	93,15	112,04		OUT 28
4	17,0	455,4	-185,0	-189,3	4,35	4,35	48,15	11,07	123,12		
5	18,8	503,5	-184,7	-189,0	4,34	4,34	48,15	11,09	134,20	LOC	IN 32
6	19,4	519,9	-184,5	-188,9	4,41	4,37	16,34	3,74	137,94		
7	20,0	536,2	-184,3	-188,8	4,47	4,44	16,34	3,68	141,62		
8	21,2	567,9	-184,0	-188,6	4,60	4,54	31,72	6,99	148,61		OUT 26
9	22,2	594,3	-183,8	-188,4	4,59	4,59	26,39	5,75	154,36		OUT 24
10	40,0	1072,4	-181,4	-185,0	3,60	4,08	478,11	117,33	271,68		
11	51,9	1392,7	-179,9	-182,8	2,92	3,25	320,26	98,63	370,31		IN 24
12	54,9	1471,4	-179,4	-182,2	2,85	2,88	78,70	27,29	397,60		
13	56,3	1510,8	-179,1	-181,9	2,82	2,84	39,35	13,87	411,48		
14	57,1	1530,4	-179,0	-181,8	2,80	2,81	19,68	7,00	418,47		
15	57,4	1540,3	-178,9	-181,7	2,80	2,80	9,84	3,51	421,98		
16	57,8	1550,1	-178,9	-181,7	2,79	2,79	9,84	3,52	425,51	LOC	IN 30
17	58,0	1553,8	-178,8	-181,6	2,80	2,79	3,66	1,31	426,82		
18	58,1	1557,4	-178,8	-181,6	2,80	2,80	3,66	1,31	428,13		
19	58,4	1564,7	-178,7	-181,6	2,82	2,81	7,32	2,61	430,73		
20	58,9	1579,4	-178,6	-181,5	2,84	2,83	14,64	5,17	435,90		
21	60,0	1608,7	-178,4	-181,3	2,90	2,87	29,28	10,19	446,10		
22	66,8	1792,0	-176,7	-180,0	3,24	3,07	183,36	59,82	505,92		IN 26
23	73,7	1975,4	-175,1	-178,7	3,55	3,39	183,36	54,06	559,98		
24	76,8	2060,1	-173,3	-178,1	4,80	4,15	84,75	20,44	580,42		
25	80,0	2144,9	-171,4	-177,5	6,03	5,39	84,75	15,71	596,13		
26	100,0	2681,1	-160,3	-173,7	13,36	9,22	536,22	58,18	654,31		

Capitolo 4

Analisi Energetica dell'impianto

L'analisi energetica dell'impianto viene effettuata con l'obiettivo di ottenere dei parametri che aiutino a stabilire quanto bene esso lavora. Il consumo di energia dipende totalmente dalla potenza elettrica assorbita dai compressori nella sezione di trattamento preliminare, per cui la scelta di operare con tre colonne rappresenta già una diminuzione della potenza assorbita, dato che non tutto il flusso d'aria viene compresso sino a 5 bar. In conclusione, in questo capitolo si vuole capire quali parametri influenzano maggiormente il consumo energetico dell'impianto considerato.

4.0.18 parametri di analisi

Per analizzare una unità di separazione criogenica è necessario stabilire alcuni parametri indicatori dell'operazione di separazione. Dal punto di vista energetico si è soliti valutare in primo luogo l'energia spesa per raggiungere lo scopo dell'impianto, facendo una differenza sostanziale tra energia termica ed elettrica. Per quanto riguarda le unità di separazione tale concetto viene espresso con la quantità di energia elettrica necessaria per ottenere una unità di volume di ossigeno puro, detto *consumo specifico di energia*, dato che come già affermato l'intero consumo energetico è attribuibile alla fase di compressione:

$$\frac{\text{Potenza assorbita}[kW_{el}]}{\dot{V}_{O_2\text{puro}}[Nm^3/h]} = \left[\frac{kWh_{el}}{Nm^3} \right] \quad (4.1)$$

Questo parametro da solo non è in grado di fornire abbastanza informazioni sulla bontà del processo poichè non dice nulla sulla quantità di ossigeno che dopo la separazione si trova ancora nel flusso ad alta concentrazione di azoto. Allora a parità di ossigeno prodotto sarebbe meglio avere un sistema che spreca molto ossigeno e consuma poca energia rispetto ad uno che spreca molto meno ma che risulta consumare più energia. Per dare un valore al

recupero dell'ossigeno si considera il seguente parametro, detto *efficienza di recupero dell'ossigeno*, che si calcola come il rapporto fra le moli di ossigeno separate e quelle in ingresso nel sistema:

$$O_2REC = \frac{kmol_{O_2}prodotte}{kmol_{O_2}aria} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Infine, per dare una informazione qualitativa sull'efficienza dell'unità di separazione si deve calcolare il suo *rendimento di secondo principio*, definito come il rapporto tra il lavoro ideale di separazione negli elementi che compongono la miscela rispetto a quello reale speso dall'impianto, a parità di condizioni termodinamiche (stato fisico).

$$\eta_{II} = \frac{\dot{W}_{id}}{\dot{W}_{reale}} \quad (4.3)$$

Il lavoro ideale si calcola prendendo in considerazione una miscela ideale che viene separata per mezzo di trasformazioni reversibili. In particolare esso si calcola con la seguente formula, che tiene conto del fatto che entrambe le correnti in uscita dall'ASU sono impure ([11]) e che si trovano in condizioni di vapore alla pressione atmosferica:

$$W_{id,ASU} = RT \sum_j y_{j,Ossigeno} \ln \frac{y_{j,Ossigeno}}{y_{j,Aria}} + RT \sum_j y_{j,Azoto} \ln \frac{y_{j,Azoto}}{y_{j,Aria}} \quad (4.4)$$

Per cui, per differenti concentrazioni dell'ossigeno contenuto nelle due correnti in uscita dalle colonne (si ricordi che si hanno due flussi impuri di ossigeno e azoto), e in funzione del loro stato fisico (liquido o vapore), si ha un differente valore del lavoro ideale di separazione. La formula dell'equazione 4.4 si riferisce alla produzione di due correnti alla pressione atmosferica, mentre i prodotti dell'impianto considerato sono un flusso ricco di azoto gassoso alla pressione ambiente ed un flusso ricco di ossigeno alla pressione del gassificatore, cioè di circa 40 bar. Il lavoro ideale può essere calcolato in un senso più generale (vedi [3] e [6]) come la differenza tra le condizioni di ingresso ed uscita di alimentazioni e prodotti, per cui è valida anche la seguente equazione:

$$W_{id,ASU} = \Delta H - T_0 \Delta S = \left(\sum P_n H_n - F_{aria} H_{aria} \right) - T_0 \left(\sum P_n S_n - F_{aria} S_{aria} \right) \quad (4.5)$$

Nella quale:

- F_{aria} è la portata molare di aria in ingresso al sistema [mol/s];
- T_0 è la temperatura ambiente (295,37K);

Tabella 4.1: Condizioni termodinamiche dei flussi in ingresso ed uscita dal sistema

flusso	portata [kmol/s]	H [J/kmol]	S [J/kmolK]
1 (aria)	0,006059	-3100881,0	2882,36
36 (N2)	0,004694	-244341,6	-1878,52
39 (O2)	0,0013	-627991,8	-30739,79
waste ¹	6,302E-05	-292195500	-163041,2

- P_n è la portata molare del flusso n-esimo in uscita dal sistema [mol/s];
- H_j [J/mol] ed S_j [J/(molK)] sono rispettivamente l'entalpia e l'entropia molari del flusso j-esimo (in ingresso o uscita dal sistema).

Nel caso limite in cui i flussi in uscita sono entrambi in condizioni atmosferiche l'equazione 4.5 fornisce lo stesso valore della 4.4. Considerando allora il caso specifico dell'impianto con pompaggio dell'ossigeno in forma liquida valgono le condizioni termodinamiche indicate in tabella 4.1 mentre il lavoro ideale risulta essere pari a:

$$W_{id,ASU} = 21,178kW \quad (4.6)$$

Calcolo dei parametri di analisi

I consumi energetici calcolati si riferiscono alle condizioni termodinamiche dei flussi che sono state allegate allo schema di impianto della *Air Products Inc.* Si tratta di trovare la somma dei consumi energetici dei compressori e della pompa criogenica, escluso il compressore denominato C4 poichè esso è bilanciato con l'espansore utilizzato in Cold Box. Date le condizioni espresse nella fase di calibrazione in tabella 4.2 sono indicati i consumi di potenza elettrica del sistema. Innanzitutto, si sottolinea che il calcolo è da attribuire alle specifiche condizioni indicate nei dati forniti, per cui i valori indicati non sono rappresentativi di altri impianti, seppur simili.

Tabella 4.2: Potenze assorbite nell'impianto

componente	Pel assorbita [kW]
C1	10,7285501
C2	10,8131614
C3	4,0087914
C4	0
C5	18,4164851
P1	0,27909614
totale	44,24608414

In secondo luogo, per quanto riguarda il compressore di altissima pressione, nulla si può dire a proposito di quanti stadi siano stati utilizzati né con che rendimento ogni stadio abbia compresso il flusso d'aria, perciò la validità dei risultati si riferisce all'ipotesi di realizzare la suddetta operazione con 5 stadi centrifughi ugualmente caricati, con interrefrigerazione tra una compressione e l'altra che porta il fluido sino a 20°C. Per tutti gli stadi deve essere inoltre considerato un rendimento pari a 0,8.

Una volta noto il consumo energetico è possibile conoscere i valori dei parametri di merito dell'impianto:

- il consumo per kg di flusso ricco di ossigeno (95%) prodotto dall'impianto è di 0,29330 kWh/kg riferiti alla portata in uscita, con concentrazione di ossigeno pari a 0,9496% vol.;
- il recupero dell'ossigeno è di circa il 98,28%;
- il rendimento di secondo principio è di 0,47, esso può essere calcolato rapportando il lavoro reversibile a quello reale;

Il valore del rendimento di secondo principio è piuttosto alto perché per alcuni elementi non sono state considerate le relative irreversibilità generate (le rientrate termiche allo scambiatore principale, ad esempio). Valutando analisi di impianti a doppia colonna con compressore dell'ossigeno (rif bib) si nota che il valore dell'efficienza di secondo principio si attesta tra 0,28 e 0,33², per essi va però tenuto in conto che in uscita sia l'azoto che l'ossigeno vengono compressi. Per quanto riguarda il recupero dell'ossigeno esso è prevedibilmente elevato, dato che il flusso 36 è praticamente azoto allo stato puro. Infine, il consumo per unità di massa prodotta (con ossigeno al 95%) è leggermente più elevato di quanto ci si aspettasse.

4.0.19 Rientrate termiche

Il problema delle rientrate termiche nasce dal fatto che il sistema ma soprattutto la Cold Box sono in continuo contatto con l'ambiente esterno. Ne nascono dei flussi termici tra componenti freddi e contorno che causano una variazione di entalpie tra i flussi di massa in ingresso ed uscita. In fase di progetto gli aspetti da tener presente sono essenzialmente due:

1. il dimensionamento di speciali rivestimenti isolanti per minimizzare i flussi termici tra sistema e ambiente esterno;

²si rimanda al capitolo sul progetto l'analisi dettagliata delle irreversibilità generate dalle valvole JT

2. caratterizzazione della dipendenza dei flussi termici da caratteristiche di impianto, tra le quali la dimensione dello stesso e le temperature di lavoro.

In questa sezione si vuole quindi capire dove sono concentrati gli scambi termici con l'esterno; per farlo si prende ancora una volta come riferimento l'impianto studiato in fase di verifica e si eseguono dei bilanci energetici componente per componente. Inoltre, effettuando il bilancio per l'intera Cold Box ne risulta che le rientrate termiche hanno un valore pari a:

$$Q_R = \dot{H}_{out} - \dot{H}_{in} - P_{pompa} + P_{turbina} = 0,169284kW \quad (4.7)$$

Si nota che si tratta di un valore piuttosto modesto ma che implica un consumo ulteriore di energia, poichè il flusso che viene espanso per mantenere l'equilibrio potrebbe essere invece mandato direttamente alla colonna di bassa pressione, e non essere compresso e successivamente espanso. Analizzando i componenti del sistema uno per uno si notano le seguenti anomalie:

- le rientrate termiche sono state concentrate sul blocco delle colonne e dello scambiatore secondario;
- lo scambiatore secondario viene refrigerato dato che presenta una certa quantità di calore uscente (e non entrante) per cui è plausibile che esso venga raffreddato in qualche maniera.

4.0.20 Analisi entropica del sistema

Il valore del rendimento di secondo principio calcolato nella sezione 4.0.18 di questo capitolo indica il grado di 'perfezione termodinamica' del ciclo di separazione dell'aria nel suo complesso, ma non dice nulla di come vengono distribuite le perdite tra i vari componenti dell'impianto. In questa sezione si vogliono calcolare le perdite per i componenti più importanti, in modo da capire quali sono quelli che lavorano 'peggio'. In pratica si analizzano la sezione di compressione, lo scambiatore principale, l'intera sezione di distillazione ed infine lo scambiatore secondario.

Analisi entropica dello scambiatore principale

Lo scambiatore principale, supposto adiabatico considerando il calcolo delle rientrate termiche fatto nella sezione 4.0.19, effettua lo scambio di calore mantenendo un determinato salto di temperature tra i flussi caldo e freddo. Inoltre, l'andamento delle temperature di entrambe le correnti non è lineare per via del fatto che il flusso ricco di ossigeno subisce la trasformazione da

liquido a vapore. Per calcolare l'aumento di entropia dovuto alle irreversibilità di scambio termico è necessario eseguire un bilancio fra ciò che entra e ciò che esce dal sistema, mentre non si ha nessun aumento delle irreversibilità causato dallo scambio termico con l'ambiente esterno. In tabella 4.3 vengono indicati sia i valori di entropia in entrata ed uscita dal sistema che i risultati del calcolo relativi allo scambiatore principale, nel caso di condizioni impostate uguali a quelle dell'impianto di riferimento (ΔT al punto di ebollizione pari a 2,5).

Tabella 4.3: Analisi entropica dello scambiatore principale

lato caldo					
flussi in	flussi out	entropia in [J/kmolK]	entropia out [J/kmolK]	portata [kmol/hr]	ΔS [W/K]
7	8	-5849,60	-36932,87	5,1526	-44,489
9	10	-5849,60	-38456,16	5,2679	-47,713
18	19	-34999,29	-89203,12	6,8670	-103,393
22	23	-9620,24	-42212,77	4,3001	-38,931
lato freddo					
35	36	-34501,9393	-1906,08	16,8976	152,998
38	39	-104909,98	-30732,54	4,6894	96,624
				ΔS_{irr}	15,096
				W_{lost} [kW]	4,259

Analisi entropica del blocco di compressione

Per quanto riguarda la sezione di compressione, oltre al fatto che ogni compressione ha un determinato rendimento isoentropico, anche lo scambio di calore tra uno stadio e l'altro causa un aumento delle irreversibilità, in quanto avviene una cessione di calore tra due sorgenti a temperature differenti. Supponendo che la sorgente inferiore si trovi alla temperatura di aspirazione dell'aria (presa come temperatura 'ambiente') si può venire a conoscenza di ogni singola irreversibilità generata da tali scambiatori. In tabella 4.10 vengono calcolate le irreversibilità provocate dai compressori C1, C2, C3, C4, mentre in tabella 4.11 vengono calcolate le irreversibilità dello scambio termico.

Per quanto riguarda il compressore interrefrigerato oltre ai valori di entropia in ingresso ed uscita è necessario conoscere la potenza termica ceduta all'ambiente nelle compressioni interrefrigerate. Non è invece necessario conoscere i salti di entropia a cavallo dei raffreddamenti in quanto questi sono già contenuti nel salto totale. Come si può notare dalla tabella le irreversibilità generate da questo componente sono superiori a quelle generate dagli altri compressori e scambiatori.

Il calcolo entropico della sezione di compressione denota che molte irreversibilità sono causate proprio dai compressori, attraverso trasformazioni non isoentropiche. Come verrà sottolineato più avanti, questa sezione rappresenta una occasione per far aumentare il rendimento dell'intero impianto attraverso l'ottimizzazione dei compressori ed il recupero del calore.

Tabella 4.4: Analisi entropica del compressore interrefrigerato

flussi in	flussi out	entropia in [J/kmolK]	entropia out [J/kmolK]	portata [kmol/hr]
17		-9620,237741		6,867
	18		-34999,28514	6,867
			ΔS_{irr}	19,357
			W_{lost} [kW]	5,462

Analisi entropica del blocco di distillazione

Supponendo che le rientrate termiche abbiano lo stesso valore di quelle calcolate in precedenza si effettua il bilancio entropico al contorno dell'intera sezione di distillazione. Si suppone inoltre che lo scambio termico con l'ambiente circostante avvenga ad una temperatura ambiente pari a quella alla quale viene espirata l'aria, cioè di 9°C. Nella sezione non è stato considerato lo scambiatore secondario in quanto esso viene studiato a parte. Infine, sono state fatte delle ipotesi sui componenti accoppiati (ribollitori-condensatori) compatibilmente a quanto scoperto nella sezione di verifica, sia in termini di ΔT sia in termini di valori assoluti. I risultati dell'analisi sono presentati nelle tabelle 4.5, 4.6 e 4.7.

Tabella 4.5: Analisi entropica della colonna di alta pressione

colonna di alta pressione ($T_{cond} \approx -178^\circ C$)				
flussi in	flussi out	entropia in [J/kmolK]	entropia out [J/kmolK]	portata [kmol/hr]
23		-42212,77		4,300
21		-89203,12		5,6632
	26		-95081,92	4,1369
	30		-99918,07	2,8501
			Q_{cond} [kW]	7,0400
			ΔS [W/K]	-67,7810
			ΔS_{irrHP} [W/K]	5,3349
			W_{lost} [kW]	1,5052

Il risultato complessivo del calcolo mostra che le colonne producono una buona quantità di irreversibilità le quali possono essere evitate minimizzando

Tabella 4.6: Analisi entropica della colonna di media pressione

colonna di media pressione ($T_{cond} \approx -184,5^\circ C$)					
flussi in	flussi out	entropia in [J/kmolK]	entropia out [J/kmolK]	portata [kmol/hr]	
8		-36932,87		5,1526	
20		-89203,12		1,2037	
	24		-98274,93	2,9670	
	32		-104001,78	3,3898	
				Q _{cond} [kW]	8,6300
				ΔS [W/K]	-96,2368
				ΔS_{irrHP} [W/K]	0,1462
				W_{lost} [kW]	0,0412

Tabella 4.7: Analisi entropica della colonna di bassa pressione

colonna di bassa pressione ($T_{ribMP} \approx -185,5^\circ C$; $T_{ribHP} \approx -180^\circ C$)					
flussi in	flussi out	entropia in [J/kmolK]	entropia out [J/kmolK]	portata [kmol/hr]	
11		-37964,33		5,2679	
25		-100673,03		2,9670	
27		-100536,60		4,1369	
29		-103224,50		2,9761	
31		-107374,41		2,8501	
33		-106813,52		3,3898	
	34		-40975,47	16,8976	
	37		-106063,13	4,6894	
				Q _{ribHP} [kW]	7,0400
				Q _{ribMP} [kW]	8,6300
				ΔS [W/K]	194,4873
				ΔS_{irrHP} [W/K]	19,4295
				W_{lost} [kW]	5,4820

le quantità di potenza termica scambiata nei ribollitori-condensatori, cosa che rimane possibile solamente facendo diminuire il rapporto di riflusso ed aumentando il numero di piatti nelle colonne, a parità di separazione effettuata. Pertanto, l'aumento del rendimento del sistema, se affidato al miglioramento della sezione di distillazione, può essere realizzato entro i limiti economici. La quantità totale di lavoro perduto a causa delle irreversibilità è relativamente basso e quasi tutto viene generato nella colonna di bassa pressione, dove si ha un maggior numero di piatti, e quindi di cadute di pressione. Le colonne di alta e bassa pressione funzionano meglio in questi termini. La somma totale delle irreversibilità è pari a $\Delta S_{irr} = 24,911 W/K$ ed il lavoro perduto è pari a $W_{lost} = 7,029 kW$; essi tengono conto anche delle irreversibilità generate dallo scambio termico tra gli elementi di integrazione delle colonne.

Analisi entropica dello scambiatore secondario

Per lo scambio secondario si effettua la stessa analisi fatta per lo scambiatore principale. Nonostante l'anomalia riscontrata nella fase di calcolo delle rientrate termiche si è deciso di calcolare le irreversibilità di questo componente tenendone conto. Si tratta di un elemento che opera uno scambio termico meno 'caricato': il salto termico tra lati caldo e freddo è decisamente minore, ed i flussi non subiscono cambiamenti di fase. La tabella conferma che il SubCooler non è sede di molte irreversibilità, per cui non è un componente di interesse nel caso si vogliano apportare miglioramenti al funzionamento dell'impianto.

Tabella 4.8: Analisi entropica dello scambiatore secondario

lato caldo				
flussi in	flussi out	entropia in [J/kmolK]	entropia out [J/kmolK]	portata [kmol/hr]
24	25	-98274,93	-100673,03	2,9670
26	27	-95081,92	-100536,60	4,1369
28	29	-89203,12	-103224,50	2,9761
30	31	-99918,07	-107374,41	2,8501
32	33	-104001,78	-106813,52	3,3898
lato freddo				
34	35	-40975,47	-34501,94	16,8976
			ΔS_{irrHP} [W/K]	3,2011
			W_{lost} [kW]	0,9032

4.0.21 Confronto con un impianto ASU alternativo

Per poter capire quanto l'impianto ASU con pompa criogenica sia termodinamicamente efficiente è utile fare un confronto con un sistema che effettua la separazione in maniera differente; si decide di prendere in considerazione un impianto a tre colonne con compressione dei flussi distillati che avviene a valle dello scambiatore principale. Per questo tipo di impianto dato che la separazione è svincolata dalla compressione dei prodotti è possibile distinguere due rendimenti di secondo principio, uno relativo alla separazione dell'aria in ossigeno e azoto (entrambi alla pressione ambiente) e l'altro che porta i due distillati alle stesse condizioni termodinamiche del caso studiato. L'impianto considerato per la comparazione viene rappresentato in figura ?? a pagina ?? ed è stato estratto anch'esso da [4]. Per il calcolo dei rendimenti di secondo principio si decide di utilizzare ancora una volta l'equazione 4.5 e di applicarla

Tabella 4.9: Analisi entropica dello scambiatore secondario

flussi in	portata kmol/hr	portata kmol/s	entalpia J/kmol	entropia J/kmolK
aria	33,35	0,009264	-3051218,7	3084,56
flussi out				
O2	7,113853	0,001976	-290796,73	-2842,47
N2	25,892	0,007192	-285049,03	-1870,47
H2O+CO2	0,18	0,00005	-292195900	-163056
H2O+CO2)p	0,17	4,72E-05	-292199100	-163217

al sistema indicato in figura 4.2 a pagina 94, il quale presenta in ingresso ed uscita le condizioni termodinamiche presentate di tabella ??.

$$W_{id,separazione} = \Delta H - T_0\Delta S = 15,151kW \quad (4.8)$$

Per cui, utilizzando dei compressori calibrati sui dati dello schema, la potenza assorbita dal sistema di compressione è pari a $W_{re} = 43,116kW$, ed il rendimento di secondo principio relativo alla separazione vale quindi:

$$\eta_{II,separazione} = \frac{W_{id,separazione}}{W_{re}} = \frac{15,151}{43,116} = 0,351408083 \quad (4.9)$$

Per quanto riguarda il calcolo della spesa di compressione, dovendo essa portare i distillati nelle stesse condizioni termodinamiche ottenute dall'impianto con pompa criogenica, viene sfruttato un compressore interrefrigerato con 5 stadi centrifughi, tutti con rendimento isoentropico pari a 0,8, per portare il flusso ricco di ossigeno dalla pressione di uscita a quella di 41 bar (ottenuti dall'impianto con crio pompa). Nel caso della compressione il lavoro ideale vale:

$$W_{id,compressione} = \Delta H - T_0\Delta S = 14,8395kW \quad (4.10)$$

Mentre con le condizioni imposte la potenza reale assorbita è $W_{re} = 23,608kW$, per cui il rendimento di compressione vale:

$$\eta_{III,compressione} = \frac{W_{id,compressione}}{W_{re}} = \frac{14,8395}{23,608} = 0,629 \quad (4.11)$$

Il rendimento dell'intero sistema risulta essere pari al rapporto fra le potenze totali ideale e reale:

$$\eta_{III,tot} = \frac{W_{id,sep} + W_{id,compr}}{W_{re,compr} + W_{re,compr}} = 0,4495 \quad (4.12)$$

4.0.22 Conclusioni

Analizzando il diagramma di figura relativo alla distribuzione delle irreversibilità fra i componenti del sistema, si conclude che le sezioni che permettono un miglioramento nel rendimento di secondo principio sono senz'alcun dubbio quelle di compressione e di distillazione; per quanto riguarda lo scambiatore principale invece è possibile far diminuire ulteriormente il salto di temperatura nel punto di pinch, ma con qualche rischio operativo. La prima soluzione comporta margini di miglioramento più ampi soprattutto per quanto riguarda il recupero dell'energia termica ceduta dagli 'iterrefrigeratori', mentre i miglioramenti alle colonne di distillazione dipendono esclusivamente dalla funzione materiali-costi.

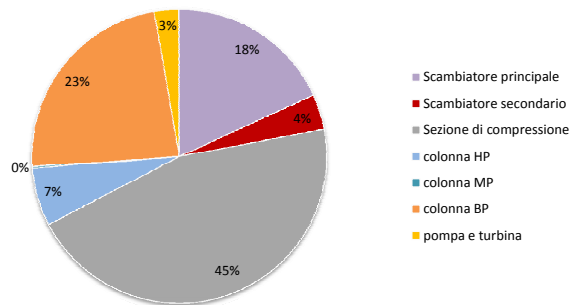


Figura 4.1: diagramma di distribuzione del lavoro perso a causa delle irreversibilità generate

Nell'analisi hanno avuto un ruolo piuttosto marginale le perdite di pressione che hanno luogo in tutti i componenti del sistema. Queste ultime hanno un peso solitamente piuttosto rilevante in quanto sono irreversibilità che aumentano quando si adottano tecniche per migliorare lo scambio termico (superfici corrugate, aumento del numero di passaggi, diminuzione della dimensione dei canali). Tuttavia, in ambito criogenico la soluzione ottimale deve tener conto del fatto che i salti di temperatura tra due sorgenti producono delle irreversibilità che aumentano al diminuire della temperatura assoluta. Per cui, citando [8], è preferibile minimizzare il più possibile i salti di temperatura negli scambi termici, lasciando in secondo piano le suddette perdite di pressione.

Il confronto fra gli impianti con e senza pompa, entrambi con produzione di ossigeno al 95%, indica che essi possiedono un rendimento di secondo principio simile (quello con pompa criogenica è più alto di qualche punto percentuale). Tuttavia, l'impianto senza crio pompa possiede un consumo di circa $66,72 \text{ kW}_{el}$ a fronte di una portata d'aria elaborata ben superiore,

pari a 962kg/hr , contro la portata aspirata dall'impianto di interesse, pari a $629,5\text{kg/hr}$ (per un consumo specifico di $0,29164\text{ kWh/kg}$ ed un'efficienza di recupero pari al $0,977\%$).

Infine, per entrambi gli impianti non è stata presa in considerazione la compressione dell'azoto prodotto, il quale avrebbe richiesto l'utilizzo di un compressore interrefrigerato che avrebbe causato un notevole aumento delle irreversibilità prodotte, portando il rendimento a valori prossimi al , in entrambi i casi.

Tabella 4.10: Analisi entropica dei compressori C1 C2 C3 C4

compressore 1						
flussi in	flussi out	entropia in [J/kmolK]	entropia out [J/kmolK]	portata [kmol/hr]	ΔS_{irr} [W/K]	
1	-	3084,559651	-	21,812	3,303549148	
-	2	-	3629,811283	21,812	-	
compressore 2						
3	-	-806,3017431	-	21,812	3,225281452	
-	4	-	-273,9682148	21,812	-	
compressore 3						
12	-	-5849,599635	-	11,167	1,549934001	
-	13	-	-5349,935385	11,167	-	
compressore 4						
14	-	-9507,221111	-	11,167	0,164734855	
-	15	-	-9454,114258	11,167	-	
					ΔS_{irr}	8,243
					W_{lost} [kW]	2,326

Tabella 4.11: Analisi entropica degli scambiatori interposti alle compressioni dell'aria

scambiatore 1						
flussi in	flussi out	entropia in [J/kmolK]	entropia out [J/kmolK]	portata [kmol/hr]	\dot{H}	ΔS_{irr} [W/K]
2	-	3629,811	-	21,812	-8077,435	3,276
-	3	-	-806,302	21,812	-16585,237	8507,8019
scambiatore 2						
4	-	-273,968	-	21,812	-5758,49	4,7099
-	5	-	-5849,945	21,812	-16619,403	10860,91
scambiatore 3						
13	-	-5349,935385	-	11,167	3476,386407	1,49724934
-	14	-	-9507,221111	11,167	-584,5832547	4060,96966
scambiatore 4						
15	-	-9454,114258	-	11,167	-291,71848	0,52899987
-	16	-	-9620,237741	11,167	-586,3696341	294,651154
					ΔS_{irr}	10,012
					W_{lost} [kW]	2,825

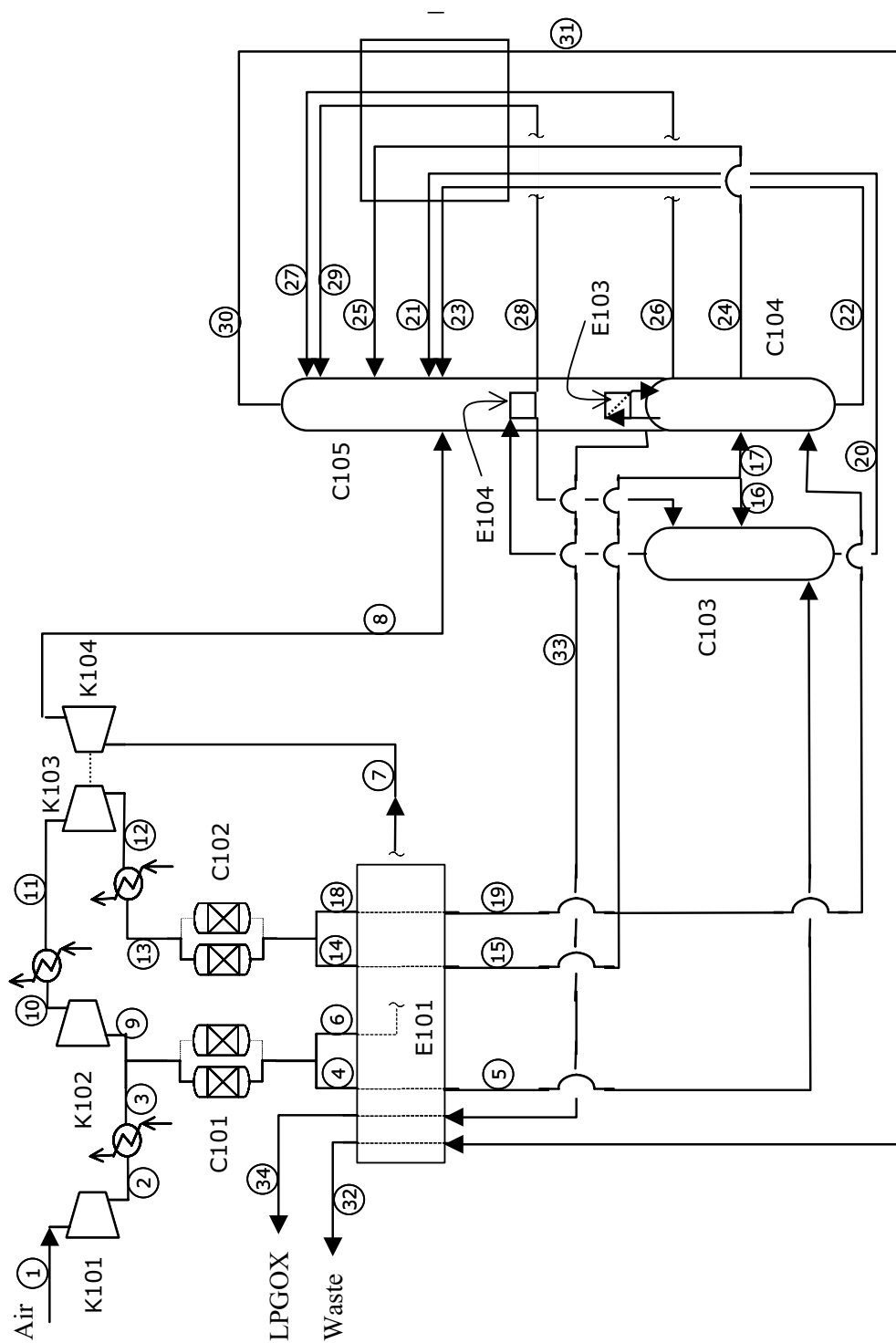


Figura 4.2: Schema concettuale di un impianto ASU senza pompa criogenica, fornito dalla ditta *Air Products Inc.* ne [4]

STREAM No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Composition - (mol%)													
Nitrogen	77.308	77.308	77.763	78.120	78.120	78.120	78.120	78.120	77.763	77.763	77.763	77.763	77.763
Argon	0.920	0.920	0.926	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	0.926	0.926	0.926	0.926	0.926
Oxygen	20.732	20.732	20.854	20.950	20.950	20.950	20.950	20.950	20.854	20.854	20.854	20.854	20.854
Water	1.000	1.000	0.417	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.417	0.417	0.417	0.417	0.417
Carbon Dioxide	0.040	0.040	0.040	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040
Molecular Weight	28.86	28.86	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96
Flowrate	962.422	962.422	968.904	188.577	188.577	230.223	230.223	230.223	478.563	478.563	478.563	478.563	478.563
Phase	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour	Vapour
Pressure	1.01	3.50	3.50	3.10	3.02	3.10	3.01	1.46	3.50	4.96	4.96	5.41	5.41
Temperature	9.00	144.39	12.00	20.00	-176.54	20.00	-171.44	-188.16	12.00	20.00	20.00	28.92	20.00
STREAM No.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Composition - (mol%)													
Nitrogen	78.120	78.120	78.120	78.120	78.120	78.120	54.410	54.410	58.892	58.892	78.120	78.120	98.822
Argon	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	0.930	1.554	1.554	1.527	1.527	0.930	0.930	0.267
Oxygen	20.950	20.950	20.950	20.950	20.950	20.950	44.036	44.036	39.581	39.581	20.950	20.950	0.681
Molecular Weight	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	28.96	29.954	29.954	29.773	29.773	28.960	28.960	28.084
Flowrate	240.378	240.378	44.788	195.590	236.650	236.650	110.843	110.843	152.635	152.635	145.882	145.882	133.723
Phase	Vapour	Liquid	Liquid	Liquid	Vapour	Vapour	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Pressure	5.30	5.10	5.10	5.10	5.30	5.09	3.02	2.92	5.09	4.99	5.10	5.00	4.99
Temperature	20.00	-176.75	-176.75	-176.75	20.00	-173.52	-180.78	-187.04	-174.64	-183.74	-176.75	-188.68	-179.06
STREAM No.	27	28	29	30	31	32	33	34					
Composition - (mol%)													
Nitrogen	98.622	98.254	98.254	98.040	98.040	98.040	1.981	1.981					
Argon	0.287	0.400	0.400	0.352	0.352	0.352	3.033	3.033					
Oxygen	0.891	1.347	1.347	0.608	0.608	0.608	94.985	94.985					
Molecular Weight	28.08	28.12	28.12	28.08	28.08	28.08	32.16	32.16					
Flowrate	133.723	122.522	122.522	727.040	727.040	727.040	228.788	228.788					
Phase	Liquid	Liquid	Liquid	Vapour	Vapour	Vapour	Liquid	Vapour					
Pressure	4.89	2.92	2.82	1.36	1.31	1.20	1.72	1.60					
Temperature	-190.52	-185.39	-190.43	-193.00	-178.53	15.54	-180.05	15.54					

Figura 4.3: Tabella dei flussi dello schema di figura 4.2

Capitolo 5

Progetto

In questo capitolo si vuole realizzare il progetto (in AspenPlus 2006©) di massima di un impianto dello stesso tipo di quello analizzato in sede di verifica e calibrazione, sfruttando le conoscenze ottenute per impostare le corrette condizioni di funzionamento dei singoli componenti. Inoltre viene adottata la stessa denominazione numerica dei flussi indicata in figura 2.10 a pagina 55. Le deduzioni fatte nei capitoli precedenti sono le seguenti:

- la sezione di compressione deve produrre due flussi a 3,24 bar (dei quali uno viene successivamente espanso sino a 2,31 bar e poi inviato alla colonna di bassa pressione), un flusso a 5,36 bar ed un flusso la cui pressione deve garantire il corretto ΔT al punto di pinch dello scambiatore primario (tale pressione si aggira attorno ai 90 bar);
- la portata del flusso 9 deve garantire il bilanciamento delle rientrate termiche (attraverso l'espansione);
- il salto di pressione elaborato dal compressore C4 deve garantire il bilanciamento della turbina presente nella Cold Box (sistema meccanicamente bilanciato);
- i flussi 8 e 23 al lato freddo dello scambiatore principale devono essere sotto forma di vapore surriscaldato poichè alimentano le colonne MP e HP sostituendo i ribillatori delle stesse;
- il flusso 10 deve essere sotto forma di vapore in modo che la turbina lavori con un rendimento di espansione accettabile;
- i rapporti di riflusso, i numeri di stadi, i posizionamenti alle colonne sono quelli trovati in sede di verifica, e dipendono dalle condizioni termodinamiche delle alimentazioni;

- la portata del flusso 28 influenza la composizione del flusso ricco di ossigeno (vedi sez 5.0.23) in uscita alla base della colonna di bassa pressione mentre la composizione del flusso di azoto dipende dalla composizione dei flussi 31 e 33¹ provenienti dalla testa delle altre due colonne;
- nello scambiatore secondario il ΔT di pinch dipende dalla differenza fra il flusso caldo che viene raffreddato di più ed il flusso 34 in uscita dalla colonna, e si trova al bordo del lato freddo dello scambiatore;
- i flussi ricchi di ossigeno e azoto in uscita dal sistema (36, 39) saranno portati alle stesse condizioni termodinamiche del caso di verifica;

5.0.23 Analisi sulla variazione delle portate di alimentazione

Prima di realizzare il progetto è interessante capire in che condizioni di alimentazione possono funzionare le colonne di distillazione, così come sono state modellizzate. Infatti, l'algoritmo di calcolo necessita di far variare le portate per poter soddisfare le condizioni imposte dalle ricerche obiettivo. Dato che sia il rapporto di riflusso che il numero di stadi sono fissati ad ogni ciclo di calcolo, è necessario conoscere se e come variano le condizioni dei distillati in uscita dalle colonne. Si sceglie di analizzare la colonna di media pressione per due ragioni principali:

- possiede solo due flussi di alimentazione;
- le portate dei due flussi sono molto diverse fra loro, e ciò risulta essere determinante, come si vedrà più avanti.

Prendendo in considerazione lo schema della colonna di figura 5.1 (la denominazione dei flussi è la stessa utilizzata dallo schema Air Products Inc.) nella quale si nota che non esiste ribollitore, come già affermato in precedenza. Facendo il bilancio materiale alla base della colonna (contorno 'A') si ottiene che:

$$F_8 - V' - F_{24} + L' = 0 \quad (5.1)$$

Da questa equazione si potrebbe dedurre che la portata del flusso 8 (F_8) sia pari alla portata di vapore che risale lungo la colonna; in realtà non è così in quanto il flusso 8 contiene vapore surriscaldato che deve essere raffreddato sino alle condizioni di saturazione, per cui anche una parte di liquido che scende lungo la colonna viene trasformato in vapore (si tratta di una quantità

¹creano il riflusso in colonna BP

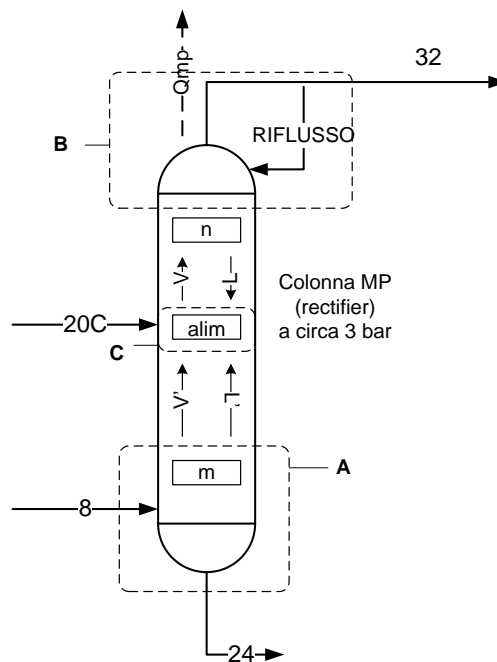


Figura 5.1: sezioni di analisi della colonna di media pressione

che diminuisce all'avvicinarsi di 8 alle condizioni di vapor saturo). Si può già concludere che un aumento della temperatura dell'alimentazione alla base della colonna causa un aumento della potenza termica ceduta al condensatore di testa. Per effettuare una analisi preliminare è possibile approssimare la portata di vapore che risale la colonna alla portata di alimentazione (per cui la portata di liquido diviene uguale a quella del distillato in uscita), per cui:

$$F_8 \approx V' \quad (5.2)$$

e l'equazione della retta di lavoro (che approssima la curva nel caso reale) diviene:

$$y_m \approx \frac{L'}{F_8}(x_{m+1} + x_B) \quad (5.3)$$

Inoltre, se viene considerata la sezione attorno all'alimentazione secondaria (20C) si ottiene la seguente equazione di bilancio:

$$F_{20C} + V' + L - V - L' \approx F_{20C} + F_8 + L - V - L' = 0 \quad (5.4)$$

Essendo la portata di L fissata dal rapporto di riflusso, il cui valore è per ipotesi lo stesso di quello trovato in sede di verifica, e tenendo conto del

parametro 'q' di 20C, è possibile trovare il valore della portata di liquido che esce (L') dallo stadio:

$$L' = qF_{20C} + L \quad (5.5)$$

mentre la portata di vapore in uscita (V) vale:

$$V = V' + (1 - q)F_{20C} \quad (5.6)$$

In conclusione, si nota che in prima approssimazione l'inclinazione della retta inferiore di lavoro dipende dalla portata del flusso 8 e dalla portata di liquido contenuta nell'alimentazione 20C, oltre che dal rapporto di riflusso.

Considerando che nella colonna MP il numero di stadi è stato fissato in precedenza, se la portata di vapore generato alla base della colonna viene aumentata rispetto a quella nominale, mentre viene mantenuta costante la portata di liquido, dato che il rapporto di riflusso è costante, l'inclinazione della retta inferiore diminuisce ed il punto di intersezione tra le rette operative e la q-line dell'alimentazione secondaria si sposta verso la retta a 45°. I risultati sono due:

1. il numero di stadi impostato è più elevato di quello necessario a realizzare la separazione pertanto la retta superiore viene fatta traslare ed il punto di intersezione tra le rette operative torna ad allontanarsi dalla retta a 45°;
2. essendo cambiate le rette operative ed essendo cambiato il punto di intersezione sulla q-line il posizionamento di 20C non è più corretto e deve essere modificato.

E' evidente che se anche il valore della portata del flusso secondario fosse fatta variare si produrrebbero effetti simili, dato che anch'essa incide sull'inclinazione della retta operativa inferiore, a parità di rapporto di riflusso e numero di stadi. Infine, la variazione simultanea delle portate di entrambe le alimentazioni potrebbe portare a risultati simili a quelli del caso nominale nel caso in cui il coefficiente angolare della retta inferiore fosse lo stesso.

In figura viene rappresentato l'andamento della concentrazione di azoto in fase vapore lungo la colonna MP, nel caso in cui vengano fatte variare le portate di alimentazione mantenendo però inalterato il posizionamento; i casi considerati sono stati riassunti in tabella 5.1. Si nota che una localizzazione delle alimentazioni scorretta può causare anche la condizione di pinch lungo la colonna (contatto fra le curve di lavoro e la curva di equilibrio): nei casi '3' e '2' il peggioramento è molto marcato, in quanto l'andamento dell'azoto presenta curve molto irregolari. L'analisi della colonna MP nella realtà deve tenere conto dei bilanci energetici, tuttavia presenta gli stessi andamenti

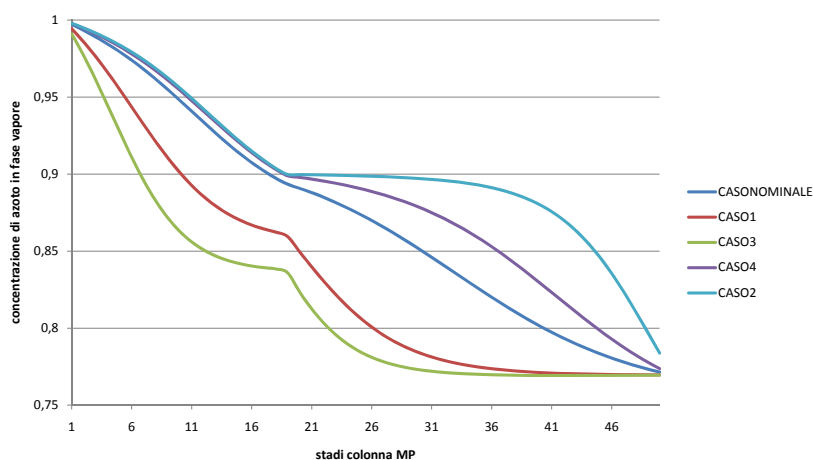


Figura 5.2: andamento delle concentrazioni di azoto lungo la colonna di media pressione per quattro differenti combinazioni di portata, *senza modificare il posizionamento*

Tabella 5.1: Combinazioni di portata considerate per l'analisi alla colonna MP

caso	flusso 8 [kg/hr]	flusso 20B [kg/hr]	[O ₂] in 24	[N ₂] in 32	Q _{cond} [kW]
1	130	25	0,449	0,986	-7,541
2	130	40	0,426	0,995	-7,737
3	160	25	0,450	0,977	-9,207
4	160	40	0,441	0,994	-9,401

dedotti in questa sezione. Per quanto riguarda la colonna di alta pressione il discorso fatto è valido e applicabile, tuttavia gli effetti descritti si notano meno poichè le portate di 23 e 21 sono piuttosto elevate e simili fra di loro. La colonna di bassa pressione si comporta anch'essa nello stesso modo, ma la quantità delle alimentazioni è troppo elevata per descrivere in maniera efficiente ciò che avviene.

5.0.24 Descrizione del calcolo di progetto

Il problema principale del realizzare il progetto in ambiente AspenPlus 2006© è quello di effettuare il corretto 'sequencing', così che venga ottenuta una soluzione di compromesso fra precisione e velocità di calcolo. Una volta scelta l'equazione di Peng&Robinson e le specie coinvolte si può procedere inserendo gli elementi che fanno parte della sezione di compressione e trattamento preliminare; tutti i compressori vengono settati in modo da garantire

sempre lo stesso rendimento per qualsiasi portata smaltita e le cadute di pressione agli interrefrigeratori vengono trascurate.

Una volta conclusa la prima sezione è necessario imporre una ricerca obiettivo sulla portata di 9, facendola variare sino all'ottenimento della giusta potenza erogata dall'espansore, per mantenere l'equilibrio energetico del sistema. Il flusso 9 prima di essere espanso viene raffreddato nello scambiatore principale perciò è necessario effettuare una ipotesi di primo tentativo su entrambi i flussi 35 e 38 (i prodotti della separazione, prima dello scambio) e calcolare la potenza termica totale che viene scambiata tra flussi caldi e freddi. In conclusione, si decide di realizzare complessivamente un ciclo diretto nel quale si raggiunge la convergenza quando la variazione di entalpia dei flussi 35 e 38 (prima dello scambio) è trascurabile tra un ciclo e l'altro.

L'elemento critico del sistema è lo scambiatore principale, poichè in esso devono essere impostate sia la condizione di ΔT_{min} che quella di raggiungimento delle temperature richieste alle alimentazioni. Si decide di suddividere il componente in N elementi, lasciando al programma la possibilità di aggiungere altre sezioni nel caso vengano riscontrati andamenti delle temperature fortemente non lineari. Dopo aver effettuato il calcolo di verifica (capitolo 3) è stato possibile scoprire a quale sezione corrisponde il punto di ebollizione dell'ossigeno (oltre che il valore del ΔT in quel punto). Bisogna quindi imporre due ricerche obiettivo, la prima modificando la pressione del flusso 18 in uscita dal compressore C5 (altissima pressione) in modo che venga mantenuto il ΔT voluto al punto di ebollizione (di cui si conoscono le 'coordinate'), ed una seconda modificando la portata del flusso 18 sino all'ottenimento della temperatura impostata per esso ($T_{19} = -160^{\circ}C$). Per realizzare quanto detto è necessario prima calcolare il calore ceduto dalle alimentazioni 9, 7, 22, le cui portate dipendono indirettamente dalla variazione di quella di 18 e, per quanto riguarda 9, dalla prima ricerca obiettivo. In pratica nel progetto iniziale dell'impianto si decide di mantenere le stesse condizioni termodinamiche dei flussi 7-8, 22-23, 9-10, lasciando alle analisi di sensitività la ricerca del motivo per cui vengono scelti particolari parametri.

I flussi di alimentazione 8, 10, 23 e 19, ottenuti dal raffreddamento di 7, 9, 22 e 18, alimentano le tre colonne di distillazione. Mentre le portate 8, 23, e 10 vanno interamente ad alimentare le colonne MP, HP ed LP, la portata 19 viene suddivisa in tre correnti di alimentazione. La suddivisione dipende dal bilancio energetico fra le colonne ed al tempo stesso dal grado di separazione che si vuole raggiungere: il bilancio termico deve dare un sistema equilibrato che non richiede potenza dall'esterno, mentre si vuole ottenere un flusso 37 con almeno il 95% di ossigeno.

In conclusione ogni ciclo si basa sulla scelta di una portata per il flusso 7 (18 e 9 dipendono dalle ricerche obiettivo mentre 22 è la portata complementare)

e sul calcolo della separazione mantenendo ogni volta sia il bilancio energetico delle colonne che il grado di separazione. Il calcolo continua sino a che le entalpie di 38 e 35 convergono, pertanto esso sarà composto da un numero di cicli che dipende da come sono state poste le ipotesi iniziali sui flussi 38 e 35 stessi.

La possibilità che il sistema non converga dipende dalla scelta fatta per la portata di 7, dalle temperature impostate agli scambiatori, dal ΔT scelto, e da altri parametri operativi. E' necessario realizzare delle analisi di sensitività che facciano capire quale sia la soluzione ottimale del problema.

5.0.25 Il sequencing

Il sequencing viene realizzato in AspenPlus attraverso un ciclo diretto nel quale sono 'innestate' le ricerche obiettivo indicate nella sezione precedente, esse sono chiamate 'Design Spec'. Una volta realizzato ed impostato lo schema, viene avviato il calcolo indicato in figura 5.3. Il ciclo diretto, indicato con

```
TOT COMP1 EXC1 COMP2 EXC2 SEP $MAI NH03 $MAI NH04
| C SPLIT1 SPLIT2 $MAI NH01 TURB1
| (RETURN C)
| PREXBIL COMP3 EXC3 COMP4
| (RETURN PREXBIL)
| EXC4
| A SPLIT3
| | PRO COMP5 $MAI NH02 $MAI NH05 $MAI NHTR
| | (RETURN PRO)
| (RETURN A)
| O2FIX
| | BI LQBP SPLIT4 SPLIT5 VMP VHP COLMP COLHP
|
$SUBH02
| | | $SUBH03 $SUBH04 $SUBH05 $SUBH06 V25 V27 V29
|
V31
| | | V33 V11 COLBP $SUBHTR
| | | (RETURN BI LQBP)
| | | (RETURN O2FIX)
| | PUMP
| (RETURN TOT)
```

Figura 5.3: Sequenza impostata nel calcolo dell'impianto di separazione in AspenPlus2006©

'TOT', si basa sul fatto che i flussi 35 e 38 sono stati ipotizzati in partenza, e ad ogni ciclo vengono ricalcolati ed aggiornati. L'algoritmo comincia calcolando tutti gli elementi sino alla prima separazione delle portate (SPLIT1), da essa parte il design spec 'C' che serve a variare la portata di 9; si nota che viene subito calcolata la potenza termica ceduta da tale flusso nello scambiatore, dato che la sua temperatura di uscita (10) è stata impostata in fase di definizione dello schema. Anche le potenze termiche dei flussi che si riscaldano sono state calcolate prima del DS 'C' in quanto anche le loro temperature

di uscita sono state definite in precedenza (quindi è nota la potenza totale scambiata).

Dopo il DS 'C' viene avviato il DS 'PREXBIL': esso serve a far variare la pressione in uscita da C3 in modo che la potenza richiesta da C4 venga fornita completamente dalla turbina T1. Una volta calcolate le condizioni all'uscita da C4 è possibile passare a due DS innestati ('A';'PRO') che si riferiscono alla portata ed alla pressione del flusso 18, in modo da raggiungere nello scambiatore principale le condizioni accennate in precedenza.

conclusi i DS 'C', 'PREXBIL', 'A' e 'PRO' sono note le condizioni dei flussi al lato freddo dello scambiatore principale, perciò è possibile passare al calcolo degli altri elementi interni alla sezione fredda. Gli obiettivi del progetto sono di mantenere l'equilibrio di potenze fra le colonne, avere una concentrazione dell'ossigeno almeno del 95% ed infine garantire che al Sub Cooler non avvenga nessun crossover (intersezione delle curve dei flussi caldi e freddi che causa il blocco del calcolo). Per garantire che tutti gli obiettivi vengano raggiunti viene impostato il DS 'O2FIX' che serve a modificare la portata di 28 in modo che la separazione alla colonna BP venga raggiunta; all'interno di questa ricerca obiettivo viene innestato un altro DS, denominato come 'BILQBP', che serve a modificare la portata estratta da 19 e che alimenta la colonna MP.

I flussi 37 e 34 in uscita dalla colonna BP dopo le trasformazioni necessarie (37 viene pompato, 34 riceve calore nel Sub Cooler) vanno ad aggiornare i valori di 38 e 35 impostati in partenza. I cicli 'TOT' si susseguono sino alla convergenza (secondo le condizioni alle quali si è già accennato) del calcolo. Il problema del posizionamento di cui si è accennato in sezione ?? è stato risolto modificando manualmente i punti in cui alimentare le colonne, e verificando ri-lanciando il calcolo sino alla nuova convergenza.

5.0.26 Risultati ottenuti

Di seguito vengono presentati i risultati ottenuti dal calcolo di progetto dell'impianto, per i componenti principali. In tabella 5.2 a pagina 109 sono stati riassunti i punti del ciclo ed in figura è stato rappresentato lo schema realizzato in AspenPlus 2006©. Per quanto riguarda l'analisi entropica i risultati del calcolo sono stati ottenuti utilizzando le formule del capitolo 4, nel quale è stato analizzato l'impianto di riferimento. Per commenti ai valori ottenuti e possibili approfondimenti si rimanda alle conclusioni (cap 6).

Lo scambio termico nello scambiatore principale è stato modificato abbassando la pressione del flusso 18 di bilanciamento, in modo che il salto di temperature al punto di ebollizione dell'ossigeno (pinch point controllante) sia di 1,5°C invece che di 2,5°C (valore trovato in fase di verifica). Si nota

che le due curve risultano essere più vicine fra di loro per cui le irreversibilità associate a questo scambio termico diminuiscono.

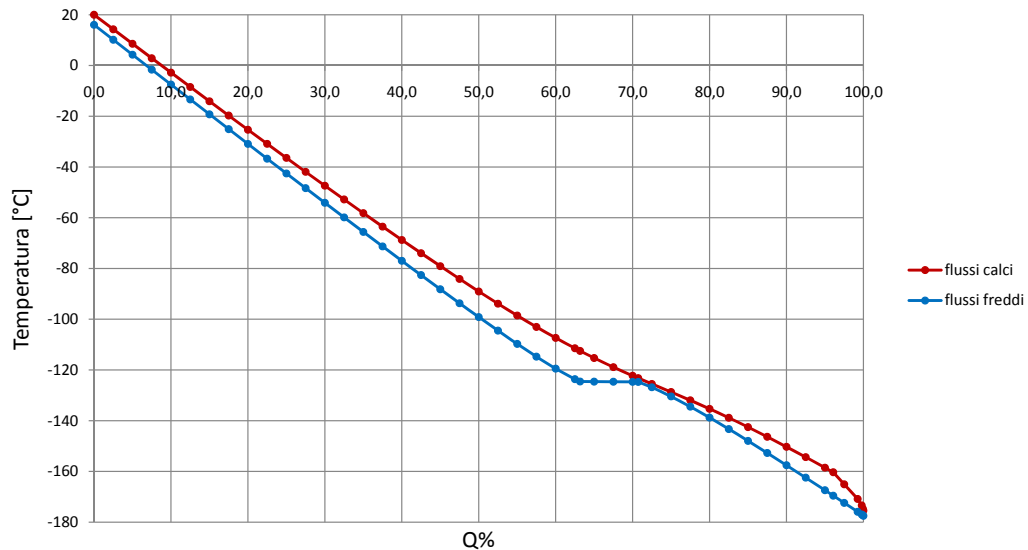


Figura 5.4: diagramma T-Q dello scambiatore principale ottenuto in fase di progetto

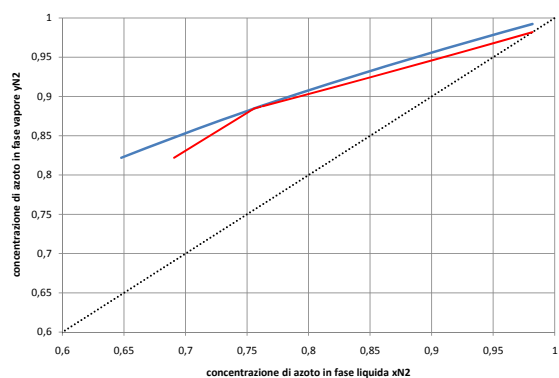
Per quanto riguarda le colonne di distillazione è necessario effettuare la verifica del posizionamento, secondo quanto affermato nella sezione ???. Per le colonne MP ed HP non sono stati riscontrati problemi, per cui il posizionamento è stato mantenuto uguale a quello del caso di verifica. Per la colonna di bassa pressione invece sono stati riscontrati problemi nella locazione dei flussi 27B e 29B; si è proceduto quindi al riposizionamento manuale delle alimentazioni, portando i suddetti flussi rispettivamente ai piatti 50° e 25°. La verifica della temperatura di cessione del calore ceduto dal condensatore MP ha dato un salto di temperatura tra ribollitore e condensatore di circa:

$$\Delta T_{MP;BP} = -184,63028 - (-185,76978) = 1,1395^{\circ}C \quad (5.7)$$

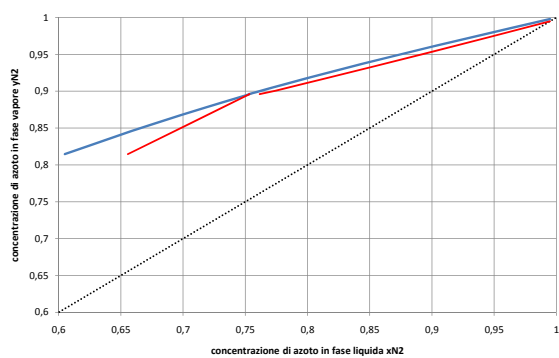
Esso è un valore ritenuto accettabile.

Nelle figure sono stati rappresentati i diagrammi MCT ottenuti per le tre colonne di distillazione.

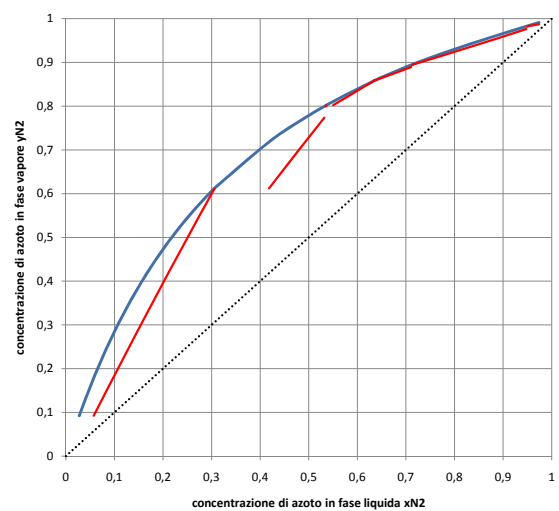
Lo scambiatore secondario non ha particolari condizioni imposte, in quanto il salto minimo di temperatura si trova al lato freddo e dipende dal grado di purezza del flusso di azoto distillato (34), dato che esso è vapor saturo alla pressione della testa della colonna BP. Per quanto riguarda le differenze di temperature all'inverno dello scambiatore non ci sono particolari problemi in quanto i calori specifici non variano molto, dato che i fluidi trattati si



(a) colonna HP



(b) colonna MP



(c) colonna BP

Figura 5.5: Verifica grafica del buon esito del calcolo di progetto sulle tre colonne di distillazione

trovano quasi tutti (meno che il flusso 29) allo stato liquido. L'andamento delle temperature risulta essere piuttosto simile a quello riscontrato in fase di verifica, come si nota dalla figura 5.6.

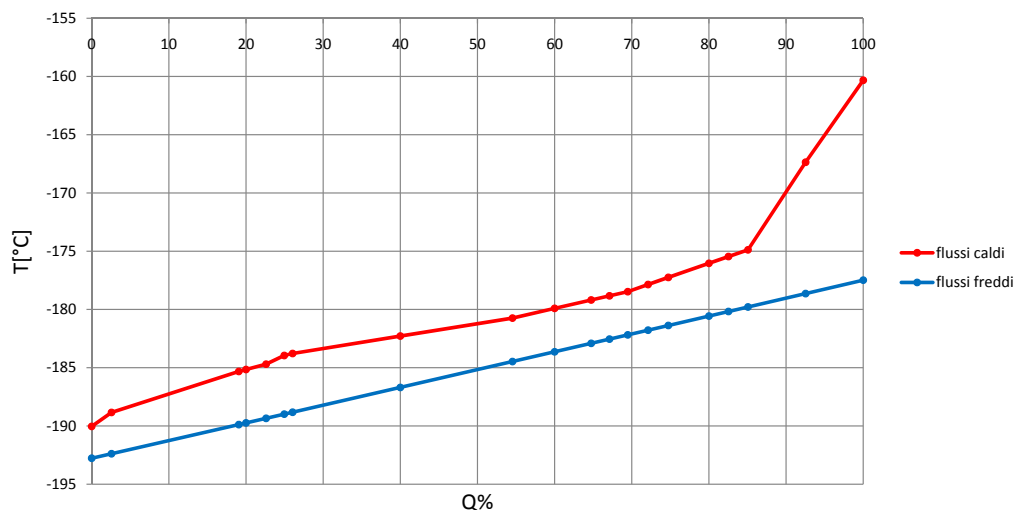


Figura 5.6: diagramma T-Q dello scambiatore secondario ottenuto in fase di progetto

Calcolo dei parametri di analisi qualitativa dell'impianto

L'analisi entropica effettuata sul sistema progettato ha fornito risultati simili a quelli riscontrati in fase di verifica (capitolo 4). In particolare sono stati consumati 45,582 kW di potenza elettrica, mentre la potenza ideale per effettuare la stessa operazione vale 20,2935 kW; in pratica si ha un *rendimento di secondo principio pari a 0,445*². Il valore dell'efficienza di recupero dell'ossigeno è rimasto a livelli piuttosto elevati, e vale 0,9801%. Infine, per quanto riguarda il consumo specifico dell'impianto, esso è pari a 0,30103 kWh/kg₃₉, valore leggermente più elevato di quello riscontrato in precedenza.

²con temperatura ambiente di riferimento non più a 9°C ma a 15°C

Note

Analizzando i risultati ottenuti al paragrafo precedente (vedi tabella 5.2 nella pagina successiva) si nota un leggero peggioramento dei parametri di analisi qualitativa, segno che l'impianto progettato non è ancora ottimizzato, nonostante siano migliorate le condizioni di scambio termico allo scambiatore principale. Ciò è dovuto probabilmente al fatto che la modifica al pinch point che controlla il suddetto scambiatore ha influito sui seguenti fattori:

- la pressione in uscita dal compressore interrefrigerato è diminuita;
- la temperatura del flusso 19 in uscita dallo scambiatore principale è stata impostata per una pressione di 90 bar;
- la portata di 19 è aumentata (del 2,9%).

Innanzitutto la potenza richiesta dal compressore C5 è rimasta più o meno invariata poichè la minore pressione è stata compensata dall'aumento di portata in ingresso nello stesso.

In secondo luogo il fatto che il flusso 19 abbia una pressione inferiore implica necessariamente che esso abbia anche un'entalpia differente, per cui sono differenti le sue q-line alle colonne di distillazione. Di conseguenza, avendo posto delle ricerche obiettivo per soddisfare sia il bilancio energetico che il grado di separazione dell'impianto, cambia la suddivisione in sotto-portate (20C, 21, 29) del flusso 19.

Infine, date le modifiche di cui si è appena accennato, la portata di 7 è stata fatta diminuire del 7,3%, causando ulteriori variazioni nella distribuzione dei flussi nella sezione fredda.

In conclusione, nonostante i risultati ottenuti siano accettabili, se non vengono modificate le temperature dei flussi in modo da mantenere inalterate le q-line, ci si allontana dalle condizioni di funzionamento dell'impianto di riferimento e probabilmente si perde in rendimento e consumi energetici.

Proposito principale negli studi futuri dell'impianto è quello di realizzare un modello che tenga conto delle modifiche apportate sulle alimentazioni, così che non compaiano problematiche relative al posizionamento delle stesse.

Tabella 5.2: riepilogo dei flussi trovati alla fine del calcolo di progetto del modello ASU con crio pompa

componente		portate componenti in miscela													portata flusso			T			J/kg			entalpia			pot ent			entropia			J/kgK		
out	in	N2	O2	Ar	H2O	CO2	[N2]	[O2]	portata flusso	kg/hr	°C	bar	vapor frac	liquid frac	J/kg	J/kg	W	J/kmolK	J/kmol	mm	kg/kmol	W	J/kmolK	J/kmol	mm	kg/kmol	W	J/kmolK	J/kmol	mm	kg/kmol				
1	COMP1	Vapor	16,86	4,52	0,2	0,01	0,22	0,77	0,21	21,81	629,48	25	1,01	1	0	-2,683438	-89583,8	-15659	4607,99	161,77	28,86	-15659	4607,99	161,77	28,86	-15659	4607,99	161,77	28,86	-15659	4607,99	161,77	28,86		
2	COMP1	EXC1	Vapor	16,86	4,52	0,2	0,01	0,22	0,77	21,81	629,48	89,37	1,84	1	0	-70,5941	-24464,3	-4277,73	5413,17	187,59	28,86	-4277,73	5413,17	187,59	28,86	-4277,73	5413,17	187,59	28,86	-4277,73	5413,17	187,59	28,86		
3	EXC1	COMP2	Vapor	16,86	4,52	0,2	0,01	0,22	0,77	21,81	629,48	20	1,84	1	0	-2737938	-94864,3	-16587,58	806,3	-27,94	28,86	-16587,58	806,3	-27,94	28,86	-16587,58	806,3	-27,94	28,86	-16587,58	806,3	-27,94	28,86		
4	COMP2	EXC2	Vapor	16,86	4,52	0,2	0,01	0,22	0,77	21,81	629,48	81,26	3,36	1	0	-952934	-30233,9	-5774,42	-281	-9,74	28,86	-5774,42	-281	-9,74	28,86	-5774,42	-281	-9,74	28,86	-5774,42	-281	-9,74	28,86		
5	EXC2	SEP	Mixed	16,86	4,52	0,2	0,01	0,22	0,77	21,81	629,48	20	3,36	1	0	-2945784	-102886	-17850,32	-6504,9	-225,43	28,86	-17850,32	-6504,9	-225,43	28,86	-17850,32	-6504,9	-225,43	28,86	-17850,32	-6504,9	-225,43	28,86		
6	SEP	SPLIT1	Vapor	16,86	4,52	0,2	0	0	0,78	21,81	629,48	20	3,36	1	0	-173363	-5986,41	-1039,59	-5849,73	-202	28,96	-1039,59	-5849,73	-202	28,96	-1039,59	-5849,73	-202	28,96	-1039,59	-5849,73	-202	28,96		
6B	SPLIT1	SPLIT2	Vapor	7,86	2,11	0,09	0	0	0,78	21,81	629,48	20	3,36	1	0	-173363	-5986,41	-184,82	-5849,73	-202	28,96	-184,82	-5849,73	-202	28,96	-184,82	-5849,73	-202	28,96	-184,82	-5849,73	-202	28,96		
7	SPLIT2	\$MAINH05	Vapor	3,75	1,01	0,04	0	0	0,78	21,81	629,48	4,8	1,39	1	0	-173363	-5986,41	-231,14	-5849,73	-202	28,96	-231,14	-5849,73	-202	28,96	-231,14	-5849,73	-202	28,96	-231,14	-5849,73	-202	28,96		
8	\$MAINH05	COLMP	Vapor	3,75	1,01	0,04	0	0	0,78	21,81	629,48	4,8	1,39	1	0	-5836720	-2015,49	-7782,02	-6690,24	-1277,32	28,96	-7782,02	-6690,24	-1277,32	28,96	-7782,02	-6690,24	-1277,32	28,96	-7782,02	-6690,24	-1277,32	28,96		
9	SPLIT2	\$MAINH01	Vapor	4,12	1,1	0,05	0	0	0,78	21,81	629,48	5,27	1,52	1	0	-173363	-5986,41	-253,68	-5849,73	-202	28,96	-253,68	-5849,73	-202	28,96	-253,68	-5849,73	-202	28,96	-253,68	-5849,73	-202	28,96		
10	\$MAINH01	TURB1	Vapor	4,12	1,1	0,05	0	0	0,78	21,81	629,48	5,27	1,52	1	0	-5980980	-2065,90	-8752	-38456,33	-1327,94	28,96	-8752	-38456,33	-1327,94	28,96	-8752	-38456,33	-1327,94	28,96	-8752	-38456,33	-1327,94	28,96		
11	TURB1	V11	Vapor	4,12	1,1	0,05	0	0	0,78	21,81	629,48	5,27	1,52	1	0	-6185392	-2135,89	-9051,12	-37984,95	-1311,67	28,96	-9051,12	-37984,95	-1311,67	28,96	-9051,12	-37984,95	-1311,67	28,96	-9051,12	-37984,95	-1311,67	28,96		
11B	V11	COLBP	Vapor	4,12	1,1	0,05	0	0	0,78	21,81	629,48	5,27	1,52	1	0	-6185392	-2135,89	-9051,12	-37984,95	-1311,67	28,96	-9051,12	-37984,95	-1311,67	28,96	-9051,12	-37984,95	-1311,67	28,96	-9051,12	-37984,95	-1311,67	28,96		
12	SPLIT1	COMP3	Vapor	9	2,41	0,11	0	0	0,78	21,81	629,48	20	3,36	1	0	-173363	-5986,41	-554,76	-5849,73	-202	28,96	-554,76	-5849,73	-202	28,96	-554,76	-5849,73	-202	28,96	-554,76	-5849,73	-202	28,96		
13	COMP3	EXC3	Vapor	9	2,41	0,11	0	0	0,78	21,81	629,48	11,52	333,61	1	0	172420	4085,03	3751,75	-5337,42	-184,31	28,96	3751,75	-5337,42	-184,31	28,96	3751,75	-5337,42	-184,31	28,96	3751,75	-5337,42	-184,31	28,96		
14	EXC3	COMP4	Vapor	9	2,41	0,11	0	0	0,78	21,81	629,48	20	5,28	1	0	-189183	-6532,7	-605,39	-9649,61	-333,21	28,96	-605,39	-9649,61	-333,21	28,96	-605,39	-9649,61	-333,21	28,96	-605,39	-9649,61	-333,21	28,96		
15	COMP4	EXC4	Vapor	9	2,41	0,11	0	0	0,78	21,81	629,48	11,52	333,61	1	0	-95616,4	-3201,74	-305,97	-9459,56	-326,65	28,96	-305,97	-9459,56	-326,65	28,96	-305,97	-9459,56	-326,65	28,96	-305,97	-9459,56	-326,65	28,96		
16	EXC4	SPLIT3	Vapor	9	2,41	0,11	0	0	0,78	21,81	629,48	20	5,36	1	0	-189855	-6555,92	-607,54	-9779,28	-337,69	28,96	-607,54	-9779,28	-337,69	28,96	-607,54	-9779,28	-337,69	28,96	-607,54	-9779,28	-337,69	28,96		
17	SPLIT3	COMP5	Vapor	5,52	1,48	0,07	0	0	0,78	21,81	629,48	7,07	204,61	1	0	-189855	-6555,92	-372,61	-9779,28	-337,69	28,96	-372,61	-9779,28	-337,69	28,96	-372,61	-9779,28	-337,69	28,96	-372,61	-9779,28	-337,69	28,96		
18	COMP5	\$MAINHTR	Vapor	5,52	1,48	0,07	0	0	0,78	21,81	629,48	7,07	204,61	1	0	-707838	-2442,5	-1389,2	-3292,14	-1149,62	28,96	-1389,2	-3292,14	-1149,62	28,96	-1389,2	-3292,14	-1149,62	28,96	-1389,2	-3292,14	-1149,62	28,96		
19	\$MAINHTR	SPLIT4	Liquid	5,52	1,48	0,07	0	0	0,78	21,81	629,48	7,07	204,61	0	1	-1E+07	-354166	-20129,18	-8735,2	-3064,13	28,96	-20129,18	-8735,2	-3064,13	28,96	-20129,18	-8735,2	-3064,13	28,96	-20129,18	-8735,2	-3064,13	28,96		
20	SPLIT4	SPLIT5	Liquid	4,44	1,19	0,05	0	0	0,78	21,81	629,48	5,68	164,61	0	1	-1E+07	-354166	-16194	-8735,2	-3064,13	28,96	-16194	-8735,2	-3064,13	28,96	-16194	-8735,2	-3064,13	28,96	-16194	-8735,2	-3064,13	28,96		
20B	SPLIT5	VMP	Liquid	2,11	0,56	0,03	0	0	0,78	21,81	629,48	2,7	78,1	0	1	-1E+07	-354166	-7683,22	-8483,7	-2929,53	28,96	-7683,22	-8483,7	-2929,53	28,96	-7683,22	-8483,7	-2929,53	28,96	-7683,22	-8483,7	-2929,53	28,96		
20C	VMP	COLMP	Mixed	2,11	0,56	0,03	0	0	0,78	21,81	629,48	2,7	78,1	0,25	0,75	-1E+07	-354166	-7683,22	-8483,7	-2929,53	28,96	-7683,22	-8483,7	-2929,53	28,96	-7683,22	-8483,7	-2929,53	28,96	-7683,22	-8483,7	-2929,53	28,96		
21	SPLIT5	VHP	Liquid	2,33	0,63	0,03	0	0	0,78	21,81	629,48	2,99	86,51	0	1	-1E+07	-354166	-8510,78	-8735,2	-3064,13	28,96	-8510,78	-8735,2	-3064,13	28,96	-8510,78	-8735,2	-3064,13	28,96	-8510,78	-8735,2	-3064,13	28,96		
21B	VHP	COLHP	Mixed	2,33	0,63	0,03	0	0	0,78	21,81	629,48	2,99	86,51	0,2	0,8	-1E+07	-354166	-8510,78	-8735,2	-3064,13	28,96	-8510,78	-8735,2	-3064,13	28,96	-8510,78	-8735,2	-3064,13	28,96	-8510,78	-8735,2	-3064,13	28,96		
22	SPLIT3	\$MAINH02	Vapor	3,48	0,93	0,04	0	0	0,78	21,81	629,48	4,45	129	1	0	-189855	-6555,92	-234,93	-979,28	-337,69	28,96	-234,93	-979,28	-337,69	28,96	-234,93	-979,28	-337,69	28,96	-234,93	-979,28	-337,69	28,96		
23	\$MAINH02	COLHP	Vapor	3,48	0,93	0,04	0	0	0,78	21,81	629,48	4,45	129	1	0	-4023547	-208000	-7453,6	-2448,95	-1465,81	28,96	-7453,6	-2448,95	-1465,81	28,96	-7453,6	-2448,95	-1465,81	28,96	-7453,6	-2448,95	-1465,81	28,96		
24	COLMP	\$SUBH03	Liquid	2,48	1,56	0,06	0	0	0,60	38	4,1	121,95	3,2	0	1	-1,2E+07	-396352	-1326,82	-9854,39	-3317,18	29,71	-1326,82	-9854,39	-3317,18	29,71	-1326,82	-9854,39	-3317,18	29,71	-1326,82	-9854,39	-3317,18	29,71		
25	\$SUBH03	V25	Liquid	2,48	1,56	0,06	0	0	0,60	38	4,1	121,95	-183,78	3,24	0	1	-1,2E+07	-402111	-13621,92	-10043,4	-3380,59	29,71	-13621,92	-10043,4	-3380,59	29,71	-13621,92	-10043,4	-3380,59	29,71	-13621,92	-10043,4	-3380,59	29,71	
25B	V25	COLBP	Mixed	2,48	1,56	0,06	0	0	0,60	38	4,1	121,95	-188,88	1,5	0,05	0,95	-1,2E+07	-402111	-13621,92	-10043,4	-3380,59	29,71	-13621,92	-10043,4	-3380,59	29,71	-13621,92	-10043,4	-3380,59	29,71	-13621,92	-10043,4	-3380,59	29,71	
26	COLHP	\$SUBH05	Liquid	2,9	1,51	0,06	0	0	0,65	34	4,48	132,24	-174,88	5,26	0	1	-1,1E+07	-385036	-14143,33	-94935,03	-3215,74	29,52	-14143,33	-94935,03	-3215,74	29,52	-14143,33	-94935,03	-3215,74	29,52	-14143,33	-94935,03	-3215,74	29,52	
27	\$SUBH05	V27	Liquid	2,9	1,51	0,06	0	0	0,65	34	4,48	132,24	-183,95	5,04	0	1	-1,1E+07	-402851	-14797,71	-100539,6	-3405,59	29,52	-14797,71	-100539,6	-3405,59	29,52	-14797,71	-100539,6	-3405,59	29,52	-14797,71	-100539,6	-3405,59	29,52	
27B	V27	COLBP	Mixed	2,9	1,51	0,06	0	0	0,65	34	4,48	132,24	-189,3	1,5	0,05	0,95	-1,2E+07	-402851	-14797,71	-100539,6	-3405,59	29,52	-14797,71	-100539,6	-3405,59	29,52	-14797,71	-100539,6	-3405,59	29,52	-14797,71	-100539,6	-3405,59	29,52	
28	SPLIT4	\$SUBH06	Liquid	1,08	0,29	0,01	0	0	0,78	21,81	629,48	1,38	40	0	1	-1E+07	-3935,18	-3935,18	-10322,46	-3564,47	28,96	-3935,18	-10322,46	-3564,47	28,96	-3935,18	-10322,46	-3564,47	28,96	-3935,18	-10322,46	-3564,47	28,96		
29	\$SUBH06	V29	Liquid	1,08	0,29	0,01	0	0	0,78	21,81	629,48	1,38	40	0	1	-1,2E+07	-402728	-4474,7																	

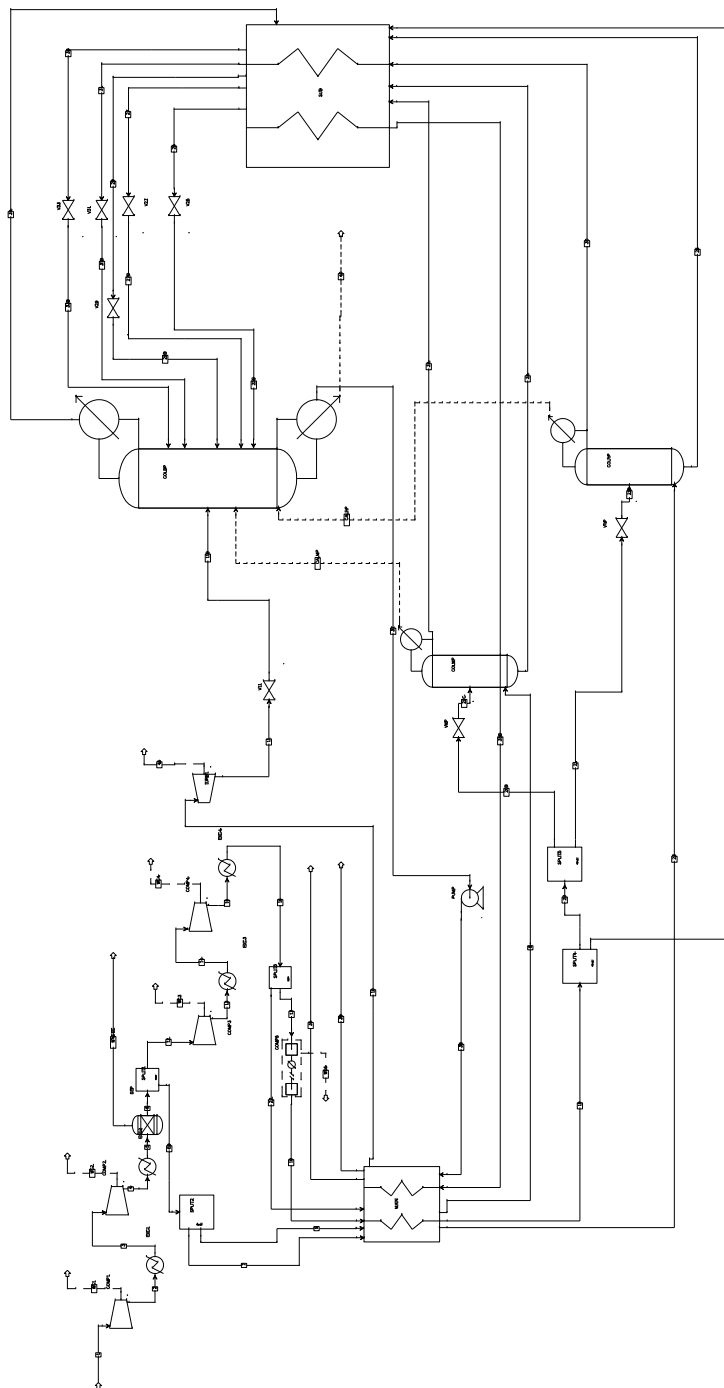


Figura 5.7: schema del modello ASU realizzato in ambiente Aspen Plus 2006©

Capitolo 6

Conclusioni

La tecnologia alla base di un impianto criogenico di separazione dell'aria risulta essere molto consolidata e le possibili innovazioni nel campo sono raggiungibili solo attraverso le seguenti strade:

1. realizzazione di impianti di dimensioni maggiori (economie di scala);
2. adozione di sistemi di compressione più efficienti per diminuire le irreversibilità di compressione;
3. adozione di nuove tecnologie di isolamento della sezione fredda dell'impianto, per diminuire le rientrate termiche;
4. recupero del calore reso disponibile dalle interrefrigerazioni realizzate nella fase di compressione;
5. diminuzione dei carichi termici delle colonne di distillazione;
6. integrazione dell'ASU con gli altri elementi del sistema di produzione di potenza (ad esempio alimentando l'ASU con l'aria proveniente dal compressore della turbina a gas).

L'adozione di compressori più efficienti consente di diminuire le irreversibilità prodotte dalla sezione di trattamento preliminare dell'aria, mentre l'isolamento garantisce minori irreversibilità dovute a rientrate termiche. Lo studio del recupero del calore ceduto dalle interrefrigerazioni da sicuramente miglioramenti poichè consente di recuperare energia ceduta all'ambiente ad una temperatura massima di circa 100°C. Per diminuzione dei carichi termici si intendono le potenze termiche cedute dai condensatori delle colonne di alta e media pressione, i quali vengono ceduti alla colonna di bassa pressione a temperature leggermente inferiori; questa soluzione è attuabile nel momento in cui il costo dei singoli stadi diminuisce.

L'integrazione dell'ASU con l'impianto di potenza risulta essere molto attraente soprattutto nei casi in cui si debba aver a che fare con un ciclo combinato, nel quale la turbina a gas deve essere adattata alla diversa composizione del combustibile. In un moderno sistema IGCC dopo la gassificazione ed i processi di cattura il syngas risulta essere composto in gran parte da idrogeno, che ha una minore densità di potenza termica. Le conseguenze principali sono l'aumento di portata alla turbina (poichè la portata del combustibile aumenta di molto, a parità di portata d'aria) ed un matching fluidodinamico più svantaggioso. Una delle soluzioni per mantenere costante il comportamento del turbogas (e quindi mantenere delle buone condizioni di funzionamento) è quella di mandare parte della portata elaborata dal compressore direttamente all'unità di separazione dell'aria, che di conseguenza viene progettata per lavorare a pressioni più elevate.

Infine, l'unità di separazione dell'aria con pompa criogenica presenta un rendimento comparabile con quello dei sistemi che adottano una compressione staccata dalla sezione di separazione. Il punto a sfavore di questi impianti è l'aumento di spesa energetica specifica rispetto alla portata di ossigeno al 95%. Il vero grande vantaggio risiede invece nell'aumento della sicurezza dovuto all'utilizzo della pompa, che elabora ossigeno allo stato liquido.

Obiettivi futuri

Il modello rappresentato in questo lavoro di tesi indica che l'adozione della pompa criogenica non influisce molto sul rendimento del sistema, nonostante l'utilizzo di un compressore di altissima pressione, perciò si può concludere che con questa configurazione si raggiunge un compromesso migliore tra sicurezza ed efficienza.

Alcuni componenti del sistema sono stati considerati come ideali (vedi funzionamento all'equilibrio dei piatti), per cui i risultati ottenuti possono essere approfonditi facendo ulteriori considerazioni. Riassumendo:

- tutti i compressori sono stati fatti lavorare con rendimento isoentropico costante poichè non sono note le curve di funzionamento degli stessi. Se ne deduce che per un aumento di portata viene fornito lo stesso β_{compr} con lo stesso rendimento, con un aumento di potenza assorbita proporzionale all'aumento di portata;
- le cadute di pressione negli scambiatori e nelle colonne di distillazione sono state mantenute costanti, mentre per semplicità sono state trascurate lungo le tubazioni che collegano i componenti dell'impianto;

- il valore totale delle rientrate termiche è stato sempre mantenuto costante e pari a quello calcolato per l'impianto analizzato in fase di verifica&calibrazione;
- i parametri di funzionamento (rapporto di riflusso, numero di stadi) delle tre colonne sono stati mantenuti costanti e pari a quelli calcolati in sede di verifica.

Per quanto riguarda gli sviluppi futuri del modello, si pone l'attenzione su alcune interessanti soluzioni:

- è possibile inserire degli algoritmi di calcolo per risolvere le problematiche esposte nelle sezioni 5.0.23 e 5.0.26, in merito al posizionamento ed alle condizioni termodinamiche delle alimentazioni;
- è possibile aggiungere dei blocchi di calcolo per simulare la separazione delle specie 'contaminanti' (anidride carbonica, acqua, idrocarburi) presenti nell'aria aspirata;
- è possibile effettuare delle analisi di sensitività sull'impianto, così che sia possibile tracciare con maggior precisione i legami di dipendenza fra le variabili del sistema;
- è possibile aggiungere dei legami di dipendenza fra le pressioni delle colonne.

In conclusione, da una prima analisi qualitativa e quantitativa, l'unità di separazione dell'aria con crio pompa possiede un buon rendimento di secondo principio, che può ulteriormente essere migliorato aumentando i rendimenti isoentropici di compressione, diminuendo le potenze termiche scambiate fra le colonne, diminuendo il ΔT agli scambiatori ed infine aumentando il rendimento della pompa criogenica. L'adozione di questo sistema integrato con le turbine a gas sembra promettente e degno di ulteriore approfondimento.

Bibliografia

- [1] Rodney J Allam. Improved oxygen production technologies. *Energy Procedia*, 2008.
- [2] Jean-Pierre Tranier Nicolas Perrin Arthur Darde, Rajeev Prabhakar. Air separation and flue gas compression and purification units for oxy-coal combustion systems. *Energy Procedia*, 2008.
- [3] T.D. Atkinson. Second law analysis of cryogenic processes using a three term model. *Gas Separation & Purification 1987 Vol 1*, 1987.
- [4] Mitsui Babcock. Oxy combustion processes for co2 capture from power plant. Report Number 2005/9.
- [5] W.F. Castle. Air separation and liquefaction: recent developments and prospects for the beginning of the new millenium. 2002.
- [6] R.L. Cornelissen and G.G. Hirs. Exergy analysis of cryogenic air separation. *Energy Conversion Management vol.39, nüz $\frac{1}{2}$ 16-18*, 1998.
- [7] Donald B. Robinson Ding-Yu Peng. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem., Fundam., Vol. 15, No. 1,,* 1975.
- [8] Thomas M. Flynn. *Cryogenic engineering rev. and expanded*. Marcel Dekker, 2nd ed. edition, 2004.
- [9] Benjamin C.Y. LU Ibrahim M. Elshayal. Vapor-liquid equilibrium data for nitrogen-argon-oxygen mixtures evaluation and correlation. *Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 16, No. 1,* 1971.
- [10] Ulrich Buchhauser Roland Meyer-Pittroff Hans Hasse Jadran Vrabec, Gaurav Kumar Kedia. Thermodynamic models for vapor-liquid equilibria of nitrogen + oxygen + carbon dioxide at low temperatures. *Cryogenics vol.49*, 2009.

- [11] Giampaolo Pelliccia. *Decarbonized Electricity Production from the Oxy-Combustion of Coal and Heavy Oils*. PhD thesis, Politecnico Di Milano, Dipartimento di Energetica, XVI ciclo.
- [12] Robert H. Perry. *Perrys Chemical Engineers Handbook*, 7th ed. edition, 1999.
- [13] Alberto Pettinau. *Produzione di idrogeno e altri vettori energetici da carbone*. PhD thesis, Università degli Studi di Cagliari, 2006 (XVIII ciclo).
- [14] Will Schmidt. Asu reboiler/condenser safety. In *European Industrial Gas Association Production Safety Seminar 2 February 2006*, 2006.
- [15] Jose O. Valderrama. The state of the cubic equations of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 42, No. 8, 2003.

ringraziamenti

Ringrazio la mia famiglia e gli amici per il sostegno, Dio per il talento, l'ing. Chiesa ed l'ing. Romano per i consigli illuminanti e la musica per avermi sempre accompagnato nella scrittura di questo documento