

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica



CONFRONTO DI SCHEMI D'IMPIANTO PER LA CATTURA DELL'ANIDRIDE CARBONICA TRAMITE SOLUZIONE ACQUOSA DI AMMONIACA IN CONDIZIONI GELIDE

Relatore: Ing. Gianluca VALENTI

Co-relatore: Ing. Davide BONALUMI

Tesi di Laurea di:

Domenico GATTI Matr. 765529

Anno Accademico 2011-2012

*Ad una persona che purtroppo non è più tra noi,
ma sono convinto che da lassù
sia fiera del traguardo
che ho raggiunto.*

Grazie Domenico!

RINGRAZIAMENTI ACCADEMICI

RINGRAZIO l'ing. Gianluca Valenti per la disponibilità dimostrata durante questo lungo percorso che abbiamo svolto insieme e per avermi sempre trattato con rispetto dandomi la possibilità di esprimermi al meglio. Lo ringrazio anche e soprattutto perché non ha mai perso di vista l'aspetto umano del rapporto che reputo fondamentale quando si lavora insieme con un obiettivo comune. RINGRAZIO sentitamente l'ing. Davide Bonalumi per la sua infinità disponibilità e soprattutto per la pazienza che ha avuto nell'ascoltarmi e nel sostenermi cercando sempre di tirar fuori il meglio di me. RINGRAZIO l'ing. Luigi Colombo per l'umanità e per la disponibilità che in questi anni ha sempre mostrato nei miei confronti.

RINGRAZIAMENTI AFFETTIVI

RINGRAZIO innanzitutto me stesso per la pazienza e la tenacia che ho mostrato durante questi lunghi cinque anni di formazione. Nonostante i tanti problemi e i tanti dubbi ho saputo trovare dentro di me la forza di andare avanti e di superare ogni difficoltà. RINGRAZIO i miei genitori per avermi dato la possibilità di studiare fuori casa in questi anni e soprattutto per il supporto morale che non mi hanno mai fatto mancare nonostante tutti i problemi che abbiamo affrontato insieme ... senza di loro non avrei mai potuto raggiungere questo risultato ed è a loro che devo tutto. RINGRAZIO mia sorella Elisa e suo marito Agostino per l'amore e l'affetto che mi hanno sempre mostrato e soprattutto per il sostegno ricevuto in questo periodo di studi. RINGRAZIO mia zia Franca e i miei nonni per la vicinanza e per l'infinito amore che hanno saputo regalarmi. RINGRAZIO sentitamente Angela, la mia fidanzata, per l'amore con il quale ha saputo sostenermi ed ascoltarmi in questi cinque duri e lunghi anni passati purtroppo lontani. Vorrei dire a lei che, nonostante la distanza fisica, ha saputo sempre starmi vicino in ogni momento senza lasciarmi mai solo; senza il suo supporto non avrei mai potuto raggiungere questo grande traguardo. RINGRAZIO Cosimo, Maria, Graziana ed Antonio per l'affetto e la vicinanza dimostrati...grazie per avermi accolto nella vostra famiglia ed avermi fatto sentire fin da subito come se fossi a casa mia.

RINGRAZIO i miei amici di sempre Mimmo, Cosmiano, Ciccio, Giulia, Yoghi, per l'amicizia vera e sincera che hanno saputo regalarmi e per il sostegno morale in ogni periodo difficile...Grazie davvero ragazzi!!! RINGRAZIO i miei compagni d'avventura universitari: Gemy in primis per l'amicizia e l'affetto che mi ha dimostrato in questi anni passati in casa insieme, Mapi, Giulio, Edo, Stella, Anna, Marta, Matteo Bianchi, Matteo Gerosa, Teo, Giampiero, Nicola, Elena, Silvia Lasala, Giulia, Silvia Garone (spero di non aver dimenticato nessuno!!) per il sostegno morale e per l'amicizia ricevuta. RINGRAZIO tutti i parenti e tutti gli amici, che per questioni solo di spazio non ho potuto nominare, per la vicinanza e per l'affetto mostrati in questi lunghi e duri anni di formazione lontano da casa.

Non permettere mai a nessuno di dirti che non sai fare qualcosa.

Se hai un sogno tu lo devi proteggere.

Quando le persone non sanno fare qualcosa

lo dicono a te che non la sai fare.

Se vuoi qualcosa, vai e inseguila.

Punto.

dal film "La ricerca della felicità"

INDICE

SOMMARIO.....	XI
ABSTRACT.....	XIII
1. INTRODUZIONE.....	1
1.1 Stato e prospettive delle tecnologie CCS	1
1.1.1 Pre-combustione	4
1.1.2 Post-combustione.....	5
1.1.3 Ossi-combustione.....	7
1.2 Le tecnologie di utilizzo della CO₂.....	8
1.3 Struttura della tesi e metodo di lavoro	9
2. RICERCA BIBLIOGRAFICA	13
2.1 Termodinamica del sistema NH₃-H₂O-CO₂	13
2.1.1 Modello termodinamico adoperato	14
2.2 Cattura della CO₂ con ammoniaca acquosa	15
2.3 Considerazioni.....	20
3. SEZIONE DI ASSORBIMENTO	21
3.1 Reazioni chimiche.....	24
3.2 Variazione del numero di piatti ideali	26
3.3 Variazione della frazione di ricircolo	28
3.4 Variazione della concentrazione di ammoniaca	30
3.5 Variazione del fattore stechiometrico	31
3.5.1 Variazione della frazione di ricircolo.....	34
3.6 Considerazioni.....	45

4. SEZIONE DI RIGENERAZIONE E SEZIONE DI COMPRESSIONE	47
4.1 Sezione di rigenerazione	48
4.1.1 Variazione del numero di piatti ideali	50
4.1.2 Variazione della pressione e della temperatura di rigenerazione	52
4.1.3 Modello per il calcolo della potenza elettrica persa della turbina a vapore.....	55
4.1.4 Calcolo della perdita di potenza elettrica della turbina a vapore per ogni livello di pressione di rigenerazione.....	57
4.2 Sezione di compressione.....	58
4.2.1 Calcolo del consumo della sezione di compressione per ogni livello di pressione di rigenerazione.....	59
4.3 Considerazioni	59
5. ABBATTIMENTO FUGHE DI AMMONIACA E RAFFREDDAMENTO GAS COMBUSTI.....	67
5.1 Sezione di raffreddamento dei gas combust.....	68
5.2 Sezione di rimozione dell'ammoniaca sulla sezione di assorbimento	69
5.2.1 Assetto impiantistico alternativo della configurazione 2	73
5.3 Sezione di rimozione delle fughe di ammoniaca sull'isola di rigenerazione	76
5.4 Considerazioni	78
6. IMPIANTI COMPLETI	81
6.1 Configurazione 1	84
6.2 Configurazione 2	89
6.3 Configurazione 3	94
7. DISCUSSIONE RISULTATI	99
7.1 Analisi dei consumi delle sezioni dell'impianto di cattura della CO ₂	99
7.2 Analisi dello SPECCA e delle emissioni di NH ₃	105

8. CONCLUSIONI E LAVORI FUTURI.....	109
BIBLIOGRAFIA	111
PUBBLICAZIONI	115
ALLEGATO 1 - NOMENCLATURA.....	117
ALLEGATO 2 - PARAMETRI GENERALI.....	121
ALLEGATO 3 - INDICE DELLE FIGURE	123
ALLEGATO 4 - INDICE DELLE TABELLE.....	127

SOMMARIO

L'obiettivo principale di questa tesi è di valutare le prestazioni del processo di cattura dell'anidride carbonica in post-combustione, mediante l'utilizzo di una soluzione acquosa di ammoniaca in condizioni gelide. Sono state analizzate tre diverse configurazioni dell'impianto di cattura: le prime due si ispirano a due diverse pubblicazioni di Alstom, società che ha brevettato tale tecnologia con il nome *Chilled Ammonia Process (CAP)*, mentre la terza configurazione rappresenta una soluzione alternativa che unisce alcuni aspetti delle precedenti configurazioni con degli accorgimenti impiantistici aggiuntivi volti a massimizzarne le prestazioni. Dalle dichiarazioni della Alstom, questo sistema ha una richiesta energetica molto bassa. Inoltre l'ammoniaca non presenta problemi di degradazione e il suo prezzo è inferiore a quello delle ammine che rappresentano al giorno d'oggi la tecnologia di riferimento per la cattura della CO₂ in post-combustione. È stato definito un caso di riferimento rappresentato da un impianto a vapore Ultra Supercritico a combustione di carbone al quale è stato integrato l'impianto di cattura della CO₂. Per simulare gli impianti è stato utilizzato il programma commerciale Aspen Plus integrato con un modello termodinamico sviluppato in collaborazione con il Dipartimento di Chimica della *Technical University of Denmark* di Copenhagen. Il principale indice che descrive le prestazioni dell'impianto di potenza integrato con quello di cattura è lo SPECCA. Esso vale nelle migliori condizioni, rispettivamente per le tre configurazioni analizzate, 3,43-3,47-3,29 MJ/kgCO₂. Tali valori sono inferiori a quelli usuali che si ottengono adoperando ammine che, nelle migliori condizioni, valgono circa 4,35 MJ/kgCO₂. Un'altra importante problematica affrontata riguarda le emissioni atmosferiche di NH₃. Queste sono elevate e superiori alla soglia, stabilita nel presente lavoro di tesi, pari a 10[mg/Nm³]_{@6%O₂-secco} se si utilizza unicamente una torre di lavaggio con acqua; per questo motivo è stato necessario adoperare un lavaggio acido con H₂SO₄. La terza configurazione, grazie a particolari accorgimenti impiantistici, presenta delle emissioni di ammoniaca inferiori rispetto alle prime due configurazioni prima del lavaggio acido. Resta il fatto che tale tecnologia mostra risultati promettenti in termini di minori consumi elettrici.

Parole chiave: *cattura anidride carbonica; CO₂; impianti a carbone; post-combustione; ammoniaca; NH₃;cattura.*

ABSTRACT

The main objective of this thesis is to evaluate the performance of the process of capturing carbon dioxide in post-combustion, through the use of an aqueous solution of ammonia in cold conditions. Were analyzed three different layouts of the capture plant: the first two are inspired to two different publications of Alstom, a company that first patented this technology with the name *Chilled Ammonia Process (CAP)*, while the third layout represents an alternative configuration that combines some aspects of previous two layouts with additional devices designed to maximize performance. From the statements of Alstom, this system has a very low energy requirement. In addition, the ammonia does not present problems of degradation and its price is lower than the amines which are nowadays the reference technology for post-combustion CO₂ capture by chemisorptions. It was defined as a reference case a Ultra Supercritical coal-fired steam power plant retrofitted with an ammonia-type capture plant. To simulate the plant was used the commercial program Aspen Plus and has been used a thermodynamic model developed in collaboration with the Department of Chemistry of Technical University of Denmark in Copenhagen. The main index, describing the performance of the power plant integrated with the capture plant, is the SPECCA. It is, in the best conditions, respectively for the three layouts analyzed, 3,43-3,47-3,29 MJ/kgCO₂. These values are lower than the usual values for the capture plant with amines equal to 4.35 MJ/kgCO₂. Another import issue concerns the emissions of NH₃. This are high and above the target of 10[mg/Nm³]_{@6%O₂-dry} using only a water wash-tower. Thus, it is necessary to use an acid wash-tower with H₂SO₄. The third layout, thanks to additional devices, shows emissions lower than the other two layouts. By the way, this technology has shown promising results in terms of lower electric power consumptions.

Keywords: *carbon capture; CO₂; carbon dioxide; coal-fired power plant; post-combustion; ammonia; NH₃; capture; CAP; Chilled Ammonia Process.*

1. INTRODUZIONE

La necessità di aggiornare le politiche energetiche a livello globale per fronteggiare efficacemente le modificazioni climatiche è ormai unanimemente considerata una priorità. Per raggiungere tale scopo è necessario un approccio integrato, operando sia sul lato dell'uso dell'energia e sia su quello della produzione: ciò richiede di accelerare il passaggio verso un'economia non più basata sui combustibili fossili, ma sull'incremento dell'efficienza, lato domanda e lato offerta, e sulle fonti rinnovabili, puntando contestualmente a tecnologie con emissioni tendenti a zero nell'impiego dei combustibili fossili.

Come riportato dall'ENEA¹ in un recente report relativo alle tecnologie di cattura e sequestro della CO₂ [1], la domanda di energia nel mondo crescerà nei prossimi 20 anni ad un tasso medio dell'1,8%/anno, con il ricorso al carbone per più di un terzo della crescita totale; inoltre, il 97% dell'incremento previsto delle emissioni da oggi al 2030 (38 Gt CO₂) proviene dai Paesi non OECD, di cui i tre quarti da Cina, India e altre economie emergenti come il Brasile. Le centrali elettriche a combustibile fossile e l'industria pesante sono tra i principali responsabili delle emissioni di CO₂ e insieme raggiungono circa il 52% delle emissioni totali di CO₂ a livello mondiale. La politica energetica è condizionata dal perdurare del ricorso massiccio alle fonti fossili, specialmente nei paesi ad economia emergenti, e dai tempi non brevi per lo sviluppo e diffusione a costi competitivi delle tecnologie intrinsecamente ad emissioni zero. Risulta pertanto fondamentale lo sviluppo e l'applicazione di tecnologie in grado di abbattere drasticamente le emissioni di CO₂ in atmosfera da impianti alimentati a combustibili fossili; tale esigenza è ancor più sentita se si considerano anche altri processi industriali massicci emettitori di CO₂ come il siderurgico, il cementiero o il petrolchimico.

1.1 Stato e prospettive delle tecnologie CCS

Le tecnologie CCS² costituiscono la filiera che permette di separare il biossido di carbonio emesso dagli impianti alimentati a combustibili fossili e di neutralizzarlo in maniera definitiva sottraendolo così alla quota rilasciata in

¹ Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile.

² Carbon Capture end Storage.

atmosfera. La soluzione già matura prevede lo stoccaggio nel sottosuolo in formazioni geologiche a profondità superiori ai 700 m, ma sono allo studio altri metodi di natura biologica e chimica. Le tecnologie CCS possono contribuire per circa il 20 % alla riduzione delle emissioni al 2050, nell'ipotesi di scenario che prevede, al 2050, la riduzione del 50 % delle emissioni rispetto ai livelli attuali, come mostrato nello schema seguente (IEA³, 2011).

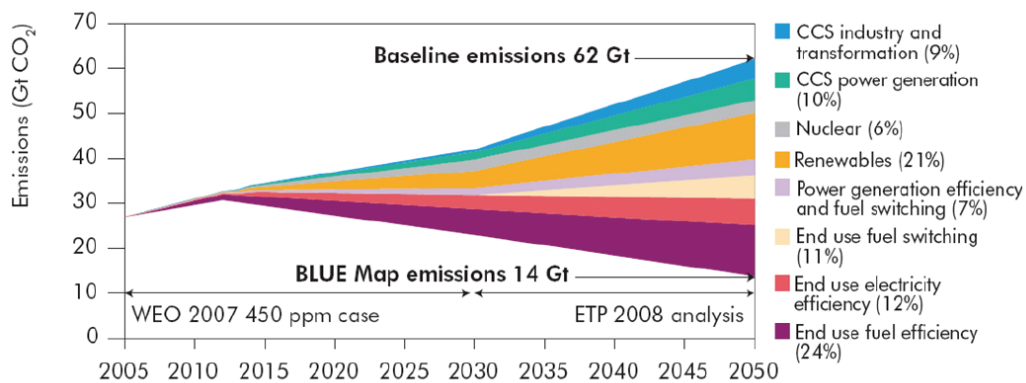


Figura 1.1 - Emissioni globali di CO₂ (IEA, 2011)

Il livello dello sviluppo delle tecnologie CCS è tale che esse sono già oggi disponibili, seppure a costi elevati, per applicazioni industriali volte a dimostrare la possibilità di generare elettricità da combustibili fossili con emissioni di CO₂ decisamente più contenute. Relativamente alla cattura della CO₂ esistono sostanzialmente tre metodi, applicabili alle centrali alimentate con i vari combustibili, principalmente carbone e anche gas:

- *Pre-combustione* → È la filiera più promettente nel medio-lungo periodo e consiste nel catturare la CO₂ prima della combustione in caldaia da parte del combustibile. Quest'ultimo, carbone o gas, viene preventivamente trattato trasformandolo prima in syngas (gas di sintesi composto principalmente da H₂ e CO) e successivamente separando due flussi gassosi: un gas ad alta concentrazione di idrogeno destinato alla combustione (o ad altri usi), e anidride carbonica.
- *Post-combustione* → Prevede la cattura dell'anidride carbonica dai gas combusti, quindi al termine del ciclo di produzione dell'energia elettrica; non occorre apportare consistenti modifiche alla centrale, ma si tratta

³ International Energy Agency.

comunque di procedimenti costosi e molto complessi che riducono l'efficienza della centrale di produzione di potenza.

- *Ossi-combustione* → È una tecnologia molto studiata per il carbone che, immesso in forma polverizzata nella caldaia, non brucia con aria tal quale ma con ossigeno (o aria molto arricchita). In questo modo si aumenta la concentrazione di CO₂ nei gas combusti, composti principalmente da CO₂ e H₂O, rendendo meno complessa la cattura dell'anidride carbonica.

L'utilizzo di tecnologie CCS può abbattere le emissioni di CO₂ dell'80% - 90% dagli impianti di potenza con una riduzione di efficienza energetica pari a circa 6-12 punti percentuali. Molte delle tecnologie necessarie per la cattura e il sequestro della CO₂ sono già disponibili, seppure a costi non sostenibili, e possono essere applicate per iniziare la fase di dimostrazione industriale.

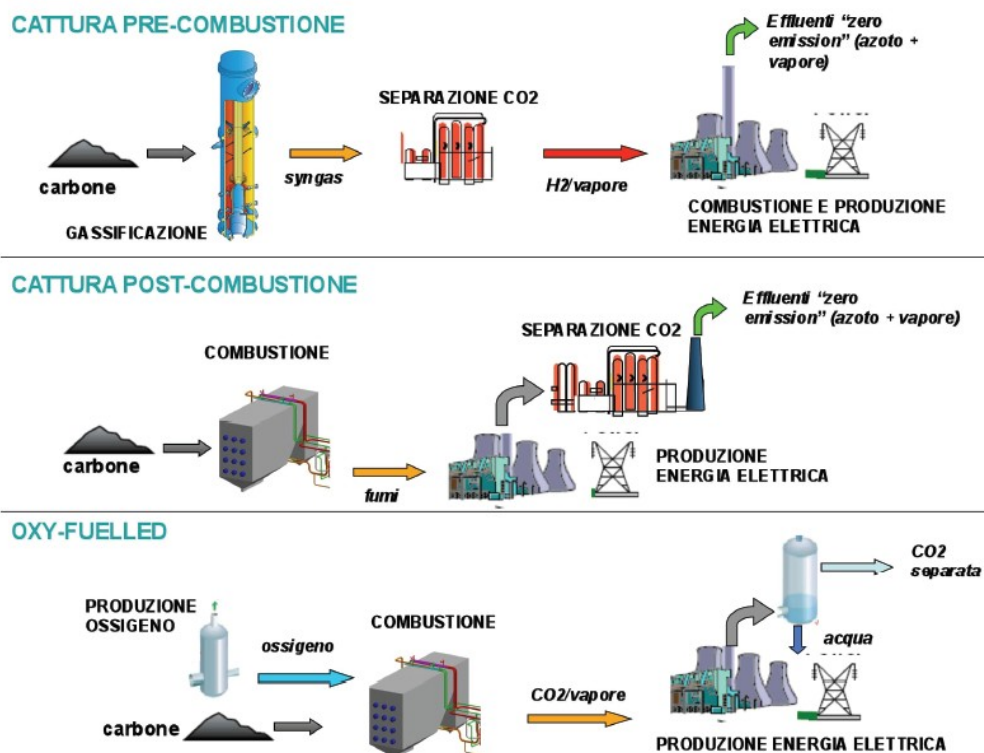


Figura 1.2 - Tecnologie di cattura della CO₂ (ENEA, 2011)

1.1.1 Pre-combustione

Con questa tecnologia la CO₂ viene catturata prima che il combustibile venga bruciato. I migliori risultati si ottengono operando in condizioni che garantiscano prodotti di combustione con elevate concentrazioni e pressioni. [2]

- ***IGCC - Gassificazione integrata per cicli combinati***

La cattura della CO₂ avviene in un processo di gassificazione (principalmente applicato al carbone) in concomitanza di una reazione di shift. Il carbone è gassificato con ossigeno (ottenuto da un separatore di aria, ASU⁴) per produrre un gas di sintesi (syngas), una miscela composta principalmente da CO e H₂. Il syngas, con aggiunto del vapore, viene inviato ad un convertitore nel quale ha luogo la reazione di WGS⁵ (Eq. 1.1).



La CO₂ è separata dall'H₂, il quale viene miscelato con vapore o azoto dall'unità di separazione dell'aria (ASU) e mandato alla camera di combustione della turbina a gas, i quali gas di scarico sono recuperati in una caldaia per l'alimentazione di un ciclo di potenza a vapore (HRSG⁶). Data l'elevata pressione della CO₂ si possono applicare processi ad assorbimento fisico, principalmente si impiegano solventi come Rectisol e Selexol⁷, spesso in concomitanza alla rimozione del solfuro di idrogeno.

- ***Separazione selettiva con membrane***

Si impiegano membrane polimeriche che filtrano la CO₂; i costi energetici per questa tecnologia non sono elevati, ma esistono problemi di resistenza per le membrane alla temperatura e alla natura acida dei gas. La ricerca sulla tecnologia a membrane sta portando dei substrati in polimeri evoluti per liquidi ionici. Questa via pare molto interessante perché il trasporto ha luogo nel liquido contenuto nelle porosità piuttosto che nella fase solida, garantendo una maggiore diffusività.

⁴ Air Separation Unit.

⁵ Water Gas Shift.

⁶ Heat Recovery Steam Generator.

⁷ Nomi commerciali di solventi organici.

- ***Assorbente in pre-combustione***

È in sviluppo un materiale in grado di assorbire la CO₂. Si sta puntando su assorbenti a base di silicato di litio, in grado di catturare l'anidride carbonica anche ad alta temperatura. Lo scopo è catturare la CO₂ dal syngas.

- ***Chemical looping***

La combustione a ciclo chimico è in grado di fornire un flusso di CO₂ concentrato senza dover ricorrere a grosse unità di separazione dell'aria. L'ossigeno viene reso disponibile tramite una fase solida. In una potenziale configurazione l'O₂ viene fornito da due letti fluidizzati, un primo letto a base metallica "Me" viene ossidato con aria per formare il suo ossido "MeO" producendo un flusso di gas ad elevata temperatura sfruttabile in un ciclo a vapore. L'ossido metallico mandato al secondo letto fluidizzato viene ridotto al suo stato iniziale dal combustibile che catturando l'ossigeno si ossida a CO₂ che può essere catturata.

1.1.2 Post-combustione

Per cattura in post-combustione si intende la tecnologia applicata su impianti esistenti che usano come comburente l'aria. La sezione di cattura è posta a valle dei normali trattamenti a cui sono sottoposti gli effluenti gassosi prima di essere liberati in atmosfera. E' quindi una tecnologia *retrofit*, ovvero che si applica come una fase di trattamento aggiuntivo a ciò che è già esistente. La CO₂ viene separata da un flusso di gas a pressione atmosferica nei quali, generalmente, essa ha una concentrazione volumetrica inferiore al 15%; tali condizioni non agevolano il processo. Nonostante questa difficoltà è la tecnologia più vicina alla realizzazione industriale.

- **Sistema ad ammine**

L'opzione più matura, considerata lo stato dell'arte di tale tecnologia di cattura dell'anidride carbonica, è quella che adotta come solvente le ammine, le quali reagiscono (assorbimento chimico) con la CO₂ separandola dalla fase gassosa. Il rilascio della CO₂ si ottiene per rigenerazione con reboiling del composto ottenuto dopo che le ammine hanno reagito con l'anidride carbonica; questa operazione richiede energia termica per poter invertire la reazione di assorbimento. Le ammine si dividono in primarie, secondarie e terziarie, ognuna di queste tipologie di composti sono in grado di reagire con l'anidride carbonica, ma ognuna presenta vantaggi e svantaggi, tuttora in fase di indagine.

L'ammina maggiormente studiata è la MonoEtanolAmmina (MEA) [3]; altre ammine sono oggetto di ricerca [4], in particolare la DiEtanolAmmina (DEA), MetilDiEtanolAmmina (MDEA). La ricerca volge soprattutto a determinare il solvente con maggior capacità assorbente, con resistenza alla degradazione per reazioni non reversibili con composti dei gas combustibili, con minor costo energetico per la rigenerazione, con caratteristiche non corrosive per l'impianto e con minor produzione di nitrosammine⁸.

- ***Sistemi a base di carbonati***

Sono basati sulla reattività dei carbonati nei confronti della CO₂ che porta ad ottenere bicarbonati, i quali a loro volta sono in grado di rimettere la CO₂ catturata se riscaldati. Il vantaggio significativo di questo metodo rispetto a quello ad ammine è nel costo energetico della rigenerazione. Il composto più promettente è sicuramente il carbonato di potassio.

- ***Ammoniaca acquosa***

Si basa su un lavaggio dei fumi combustibili con una soluzione contenente dei composti derivanti dalla ammoniaca; lo schema impiantistico è molto simile a quello ad ammine. L'ammoniaca in soluzione reagisce con l'anidride carbonica secondo vari meccanismi, uno dei quali è la reazione dell'ammonio carbonato che produce ammonio bicarbonato. Questa reazione ha un calore di reazione molto basso, soprattutto se paragonato a quello ad ammine. Il processo limitato a questo meccanismo di assorbimento-rigenerazione dovrebbe quindi richiedere molta meno energia. Altri vantaggi di questa soluzione rispetto a quella ad ammine riguardano la capacità di assorbimento della soluzione, molto più elevata rispetto alle ammine; la soluzione assorbente non subisce degradazione durante il processo, non ha interazioni con l'O₂ e non produce sostanze cancerogene. Gli aspetti da indagare in maniera più dettagliata sono legati alla volatilità dell'NH₃. Una soluzione a questo aspetto è stata proposta ed investigata da Alstom Power [5], che prevede di raffreddare i fumi provenienti dalla combustione prima di sottoporli al lavaggio chimico (*CAP - Chilling Ammonia Process*), operazione che comporta una spesa energetica aggiuntiva rispetto alla cattura con ammine.

⁸ Tali sostanze hanno effetti cancerogeni sull'uomo.

- ***Membrane***

Vengono perlopiù adoperate membrane polimeriche e possono essere impiegate seguendo varie condizioni operative. Una di queste prevede di bloccare le impurità contenute nel gas combusto, il quale permea ed incontra una soluzione a base di ammine che cattura la CO₂; l'attività di ricerca è incentrata nel trovare membrane molto selettive e a basso costo. Un altro approccio prevede di impiegare membrane inorganiche (a base di silicati), le quali potrebbero rivelarsi particolarmente selettive, ovvero in grado di bloccare ossigeno, azoto e biossido di zolfo. L'attività di ricerca punta ad ottenere membrane in grado lavorare a temperature di circa 400°C. Un altro risultato ricercato è la minimizzazione delle superfici in modo da limitare i costi adoperando membrane composite.

- ***Cattura su solidi***

Non esiste ancora una proposta commerciale, ma sono in atto attività di ricerca che mirano a sfruttare il vantaggio che l'impiego di un solido può fornire, ovvero ampie superfici di scambio sulle quali possono essere fissate ammine senza dover utilizzare acqua. È in fase di investigazione l'impiego di sodio carbonato che reagendo con la CO₂ forma sodio bicarbonato, il quale sottoposto ad azione termica rilascia CO₂ riottenendo il composto iniziale. Studi di laboratorio hanno messo in luce potenziali vantaggi rispetto alla tecnologia ad ammine in termini di minor costo di capitale e di energia richiesta. I problemi di tale tecnologia riguardano principalmente le perdite di carico e il trasferimento di calore alla fase solida.

- ***Supporti a base di metalli organici***

Sono una nuova classe di materiali costituiti da ioni metallici distribuiti in precise coordinate geometriche tra legami organici. Questa struttura porta ad ottenere delle cavità nella materia che possono adsorbire la CO₂. Il costo energetico per la rigenerazione risulterebbe modesto. Lo studio su questi materiali è mirato a determinarne la stabilità in funzione di migliaia di cicli lavorativi in presenza delle impurità presenti nei gas combusto.

1.1.3 Ossi-combustione

Queste tecnologie hanno lo scopo di ottenere una combustione con ossigeno (o aria molto arricchita) al posto dell'aria tal quale in modo tale che i prodotti di combustione siano costituiti principalmente da CO₂ e H₂O che sono i classici prodotti di una reazione di combustione. In questo processo il

combustibile viene bruciato da ossigeno con concentrazione pari a circa 95% (ricavato da un processo criogenico di separazione delle componenti dell'aria, ASU) miscelato con un ricircolo di gas di scarico per ottenere delle condizioni di temperatura compatibili con i materiali. La separazione dell'acqua dai gas si ottiene per condensazione, mentre ciò che resta è la CO₂ che può essere purificata in modo relativamente economico. La purificazione dell'anidride carbonica consiste nel disidratare il flusso, eliminare l'O₂ per prevenire la corrosione delle condotte, rimuovere gli altri in condensabili e contaminanti: azoto, argon, biossido di zolfo e ossidi di azoto. I costi di cattura della CO₂ nella combustione in ossigeno dovrebbero essere minori che in un impianto convenzionale a polverino di carbone, ciò dovuto al fatto che i volumi in gioco sono molto minori e la concentrazione di anidride carbonica elevata, ma i costi di separazione dei componenti dell'aria e del ricircolo dei gas riducono significativamente i benefici.

1.2 Le tecnologie di utilizzo della CO₂

Le tecnologie di utilizzo della CO₂ per fini produttivi sono sostanzialmente due:

- Enhanced Oil & Gas Recovery (EOR ed EGR): iniezione di anidride carbonica in pozzi operative di petrolio o gas per aumentarne la produttività;
- Enhanced Coal Bed Methane (ECBM): iniezione di anidride carbonica in giacimenti esauriti di carbone, con fissaggio della CO₂ ed estrazione di metano dal sottosuolo.

La metodologia EOR, consistente sostanzialmente in un incremento del recupero di petrolio mediante l'utilizzo di CO₂, è stata sviluppata e applicata principalmente negli Stati Uniti d'America non specificatamente per il confinamento della CO₂, ma per aumentare le capacità di estrazione del petrolio. Il metodo EGR è in una fase sperimentale e viene proposto come l'EOR nel quale la CO₂ non è considerata come un rifiuto ma come una commodity che si inserisce nelle attività produttive esistenti. In Italia la CO₂ è stata proposta come *cushion gas*⁹ nelle attività di stoccaggio del gas naturale; in pratica consiste nel sostituire il cushion di gas naturale, che può raggiungere anche il 50% del gas

⁹ È il quantitativo minimo indispensabile di gas presente o inserito nei giacimenti in fase di stoccaggio che ha la funzione di consentire l'erogazione dei restanti volumi senza pregiudicare nel tempo le caratteristiche minerarie dei giacimenti stessi.

totale immagazzinato, con la CO₂ e quindi evitare l'immobilizzo di capitali piuttosto ingenti. Il metodo ECBM sta trovando un notevole interesse in diverse nazioni Europee in quanto i bacini carboniferi sono piuttosto noti e anche se le capacità di confinamento sono molto inferiori rispetto a quelle degli acquiferi salini, si può instaurare un ciclo che oltre al fissaggio della CO₂ consente il recupero e quindi la produzione di gas metano.

1.3 Struttura della tesi e metodo di lavoro

L'obiettivo del presente elaborato è quello di confrontare tre diverse configurazioni di un sistema di rimozione post-combustione dell'anidride carbonica basato su ammoniaca acquosa. La prima configurazione (Figura 1.3) si ispira alla pubblicazione effettuata da Alstom Power [5] e all'articolo pubblicato da Valenti et al. [6]; la seconda configurazione (Figura 1.4) si ispira alla pubblicazione effettuata da Alstom Power [7] mentre la terza configurazione rappresenta una soluzione alternativa che unisce alcuni aspetti delle precedenti due configurazioni con degli accorgimenti impiantistici aggiuntivi volti a massimizzarne le prestazioni.

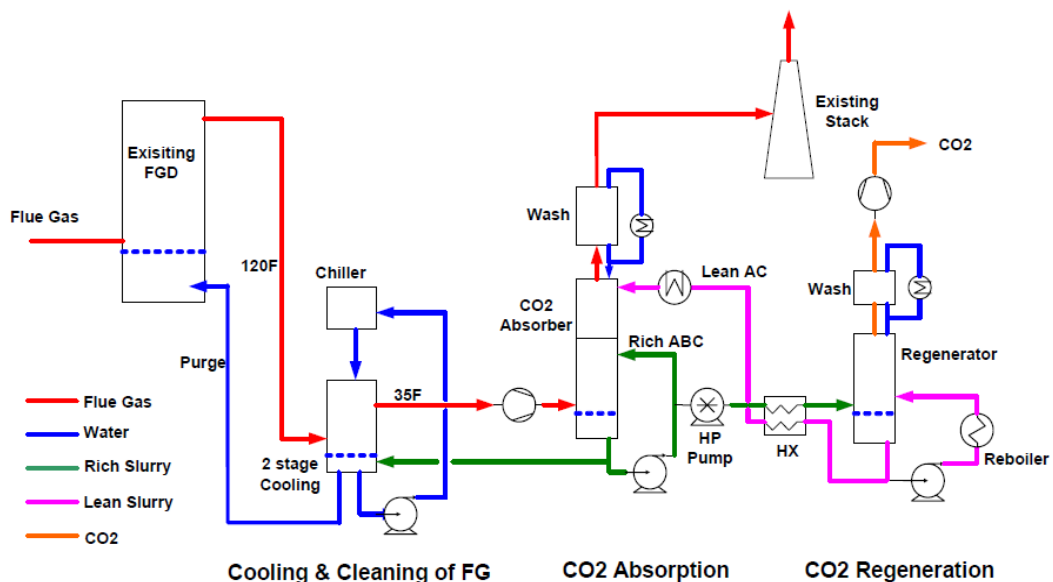


Figura 1.3 - Schema d'impianto a cui ci si è ispirati per la configurazione 1 [5]

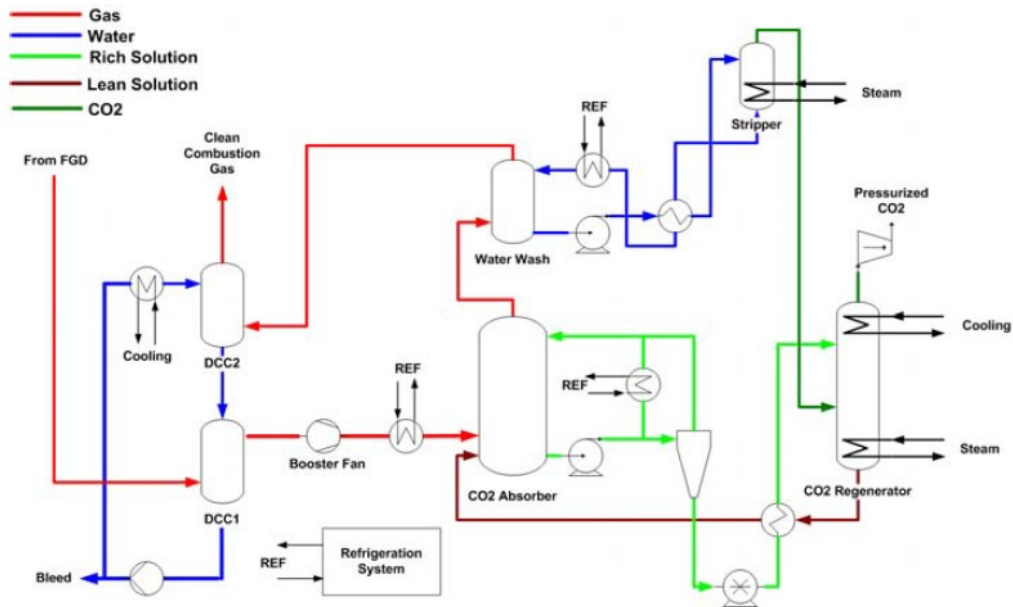


Figura 1.4 - Schema d'impianto a cui ci si è ispirati per la configurazione 2 [7]

Il seguente elaborato è stato suddiviso in otto capitoli ed il contenuto di ognuno di questi viene di seguito illustrato brevemente in modo tale da avere una panoramica generale sugli argomenti trattati.

- **Cap. 1. Introduzione:** obiettivo del seguente capitolo è quello di fare una breve panoramica generale sulle tecnologie CCS e di illustrare lo scopo di tale elaborato.
- **Cap. 2. Ricerca bibliografica:** verranno descritte in maniera sintetica tutte le più importanti pubblicazioni sulla cattura della CO₂ mediante soluzione acquosa ammoniacale sia a livello impiantistico che a livello chimico-termodinamico.
- **Cap. 3. Sezione di assorbimento:** verrà analizzata nel dettaglio la sezione di assorbimento dell'impianto valutando tutte le soluzioni impiantistiche volte al miglioramento delle prestazioni di tale sezione.
- **Cap. 4. Sezione di rigenerazione e sezione di compressione:** verrà analizzata nel dettaglio la sezione di rigenerazione e la successiva sezione di compressione della CO₂.

- **Cap. 5. Abbattimento fughe di ammoniaca e raffreddamento gas** : obiettivo del presente capitolo sarà quello di analizzare nel dettaglio le sezioni di abbattimento delle fughe di ammoniaca presenti in testa alla colonna di assorbimento e di rigenerazione; inoltre verrà brevemente descritto il sistema di raffreddamento dei gas combusti provenienti dall'impianto di produzione di potenza; tale raffreddamento è necessario per limitare le fughe di ammoniaca e per migliorare l'efficienza di cattura dell'anidride carbonica.
- **Cap. 6. Impianti completi**: verranno riportati, con l'ausilio di grafici e tabelle, i risultati relativi alle prove effettuate sugli impianti completi.
- **Cap. 7. Discussione risultati**: verranno effettuati confronti riguardanti i consumi delle singole sottosezioni costituenti l'impianto di cattura per ciascuna delle tre configurazioni analizzate nel presente lavoro di tesi.
- **Cap. 8. Conclusioni**: verranno espone le conclusioni del presenta elaborato cercando di evidenziare i pregi ed i difetti di ogni singola configurazione impiantistica analizzata.

Al termine di ogni capitolo che descrive una particolare sezione dell'impianto verrà indicato il modo con il quale tale sezione verrà realizzata per ciascuna delle tre configurazioni. Nella Figura 1.5 vengono riportate le tre configurazioni analizzate nel presente elaborato con l'intento di dare al lettore una visione d'insieme dei tre impianti e agevolare la comprensione dei prossimi capitoli, che analizzeranno nel dettaglio tutte le singole sottosezioni costituenti l'impianto di cattura dell'anidride carbonica. Nel capitolo 6, invece, verranno descritte dettagliatamente tutte le configurazioni e verranno riportati i risultati relativi alle singole prove effettuate per ogni configurazione.

Per simulare gli impianti è stato utilizzato il programma commerciale Aspen Plus [8] integrato con un modello termodinamico sviluppato in collaborazione con il Dipartimento di Chimica della *Technical University of Denmark* di Copenhagen [9]. Gli acronimi, i simboli e le sigle dei componenti presenti in tale lavoro verranno specificati nell'*Allegato 1 - Nomenclatura*. Per quanto riguarda i parametri costanti utilizzati nel presente lavoro di tesi, come i rendimenti di ogni singolo componente piuttosto che le perdite di carico all'interno di ciascuna colonna, si faccia riferimento all' *Allegato 2 - Parametri Generali*. Negli *Allegati 3 e 4* vengono riportati rispettivamente gli indici delle figure e delle tabelle.

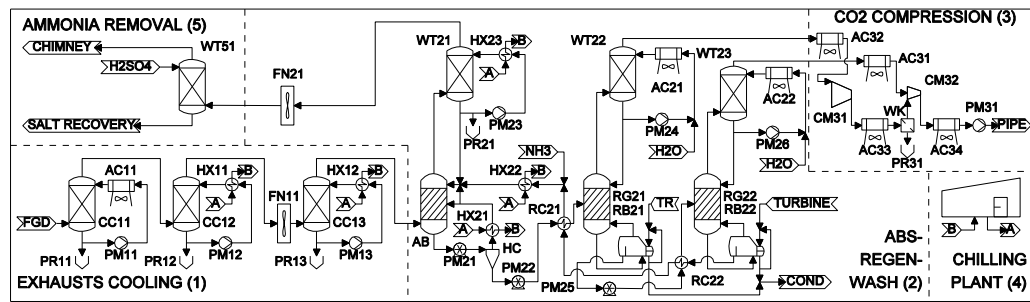
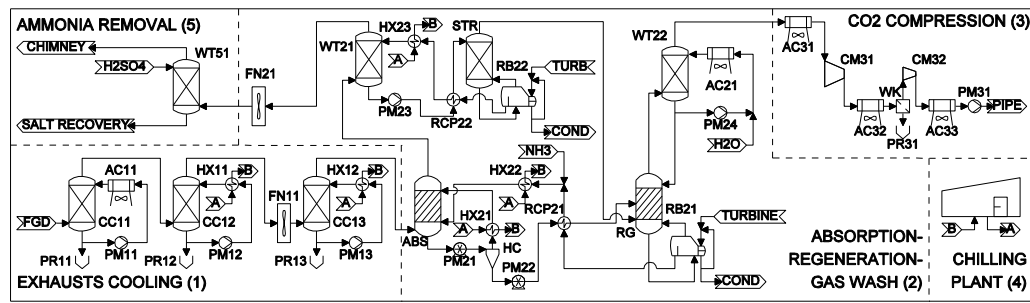
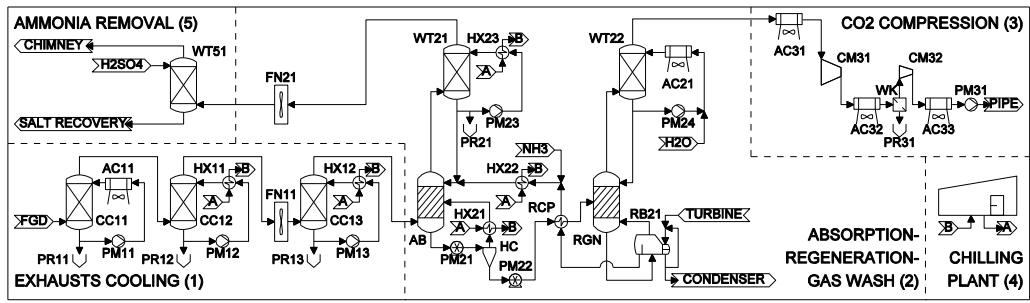


Figura 1.5 - (Dall'alto verso il basso) Configurazione 1, Configurazione 2, Configurazione 3

2. RICERCA BIBLIOGRAFICA

Obiettivo del seguente capitolo è quello di illustrare brevemente le più importanti pubblicazioni in merito alla cattura dell'anidride carbonica tramite l'utilizzo di una soluzione acquosa di ammoniaca; verranno illustrate pubblicazioni riguardanti sia l'aspetto chimico-termodinamico del sistema $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ che l'aspetto impiantistico dell'impianto di cattura [2].

2.1 Termodinamica del sistema $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$

Per descrivere in maniera compiuta il comportamento delle soluzioni reali si definisce una soluzione ideale e si calcolano le proprietà reali in termini di deviazione dall'idealità. In pratica lo schema concettuale è il seguente:

- 1) si definisce una soluzione ideale per cui $G^{id} = \sum n_i g_i^0 + RT \sum n_i \ln x_i$;
- 2) si definisce l'eccesso di energia libera di Gibbs $G^E = G - G^{id}$ ed i coefficienti di attività della fase liquida $\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$;
- 3) si costruisce un modello per G^E

dove n rappresentano le moli, g l'energia libera di Gibbs specifica molare, G è l'energia di Gibbs, R è la costante universale dei gas, T è la temperatura, x è la frazione molare, γ è il coefficiente di attività.

Per realizzare un modello chimico-termodinamico per G^E si deve:

- 1) determinare sperimentalmente le condizioni di equilibrio;
- 2) ricavare i coefficienti di attività $\gamma = \gamma(T, x)$;
- 3) correlare i dati $\gamma(T, x)$ con il modello e stimare e parametri.

Per soluzioni diluite i coefficienti di attività sono funzione unicamente delle sole interazioni tra ioni. Pertanto, per descrivere il comportamento di tali soluzioni, è sufficiente utilizzare un modello che tenga conto solo delle interazioni elettrostatiche a lungo raggio ione-ione: in questo modello hanno un ruolo importante le cariche elettriche degli ioni in soluzione e le proprietà dielettriche

del solvente utilizzato; proprio su queste basi si basa il modello di Debye-Huckel [10]. Per descrivere il comportamento di soluzioni non diluite invece si devono considerare anche le interazioni a corto raggio ione-ione. Fanno parte di questi modelli il modello Pitzer e il modello NRTL (Non Random Two Liquid) che rappresentano la base per altri modelli che considerano, mediante opportuni parametri definiti a priori, più interazioni binarie e forniscono quindi una più accurata stima delle proprietà termochimiche delle soluzioni non diluite. Tali modelli avanzati vengono detti *Modelli a composizione locale*. Molto adoperato è il modello *UNIQUAC* (UNIversal QUAsi Chemical theory), nelle sue forme adattate alle diverse situazioni, sviluppato Prausnitz [11].

2.1.1 Modello termodinamico adoperato

Il modello termodinamico adoperato nel presente lavoro è l'*Extended UNIQUAC* per il sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{CO}_2$, sviluppato da Thomsen e Rasmussen nel 1999 [9]. Questo modello è una composizione del modello *Extended UNIQUAC* per elettroliti con l'utilizzo della nota equazione di stato cubica *Soave-Redlich-Kwong*. Il modello è stato applicato ad un sistema contenente acqua, ammoniaca ed anidride carbonica ed i sali da loro prodotti.

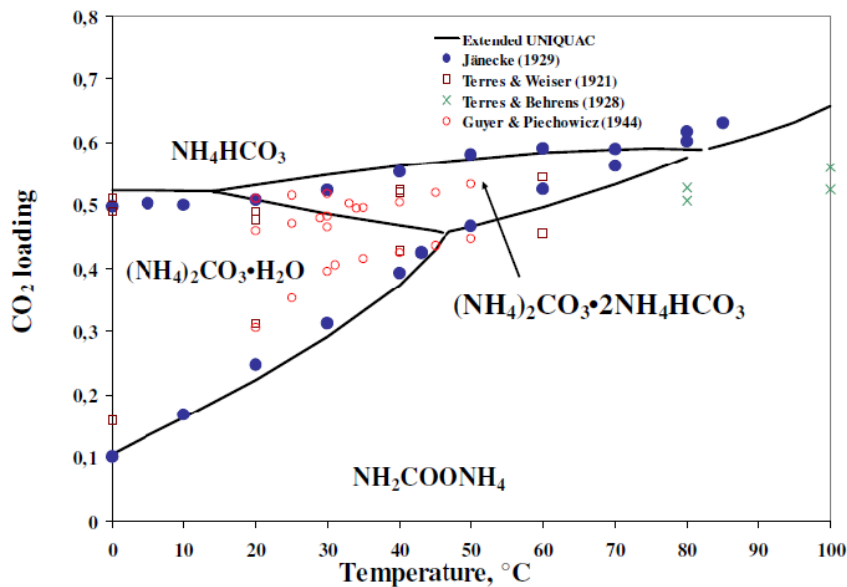
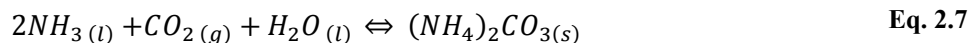
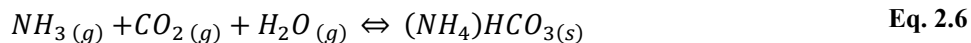
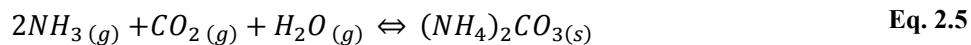
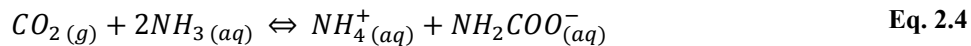
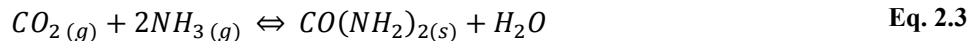
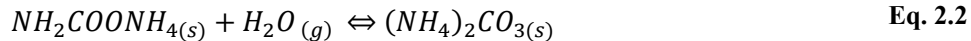
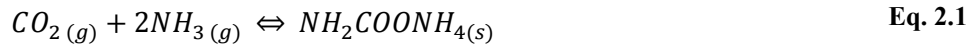


Figura 2.1 - Diagramma di fase del sistema $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ da 0 a 100°C [12]

Il modello è risultato valido per temperature comprese tra 0°C e 110°C, pressioni comprese tra 0 bar e 100 bar con concentrazioni di ammoniaca fino ad 80 molale. I parametri costituenti il cuore del modello sono stati ricavati elaborando più di 7000 dati sperimentali. Gli autori prevedono la formazione dei seguenti sali: $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3 , NH_4COONH_2 , $(NH_4)_2CO_3 \cdot NH_4COONH_2$, $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$. All'interno dell'articolo precedentemente citato è possibile trovare una lunga e dettagliata bibliografia e tutti i parametri necessari per applicare il modello descritto. Come si può notare dalla Figura 2.1 il modello sviluppato dagli autori rispetta in maniera coerente l'andamento ottenuto con i dati sperimentali.

2.2 Cattura della CO₂ con ammoniaca acquosa

Il primo studio che considera l'NH₃ come reagente per catturare la CO₂ da impianti di combustione esistenti è quello riportato dall'articolo di Bai e Yeh [13]. In tale pubblicazione sono riportate tutte le possibili reazioni chimiche che possono avvenire in soluzione acquosa tra NH₃ e CO₂.



L'ammonio carbammato (NH_4COONH_2) si forma dalla reazione Eq. 2.1 in condizioni secche a pressione e temperatura ambiente; essendo molto solubile in acqua, se la reazione avviene in aria umida si ottiene $(NH_4)_2CO_3$ secondo la reazione Eq. 2.2. Se siamo in presenza di temperature superiori ai $140^\circ C$ ed elevata pressione, avviene la reazione Eq. 2.3, che fornisce urea e acqua. In condizione ambiente, possono avvenire le reazioni dalla Eq. 2.4 alla Eq. 2.8. La formazione dello ione NH_4^+ e dello ione NH_2COO^- (Eq. 2.4) è una reazione irreversibile. Al contrario le reazioni che portano ad avere $(NH_4)_2CO_3$ e $(NH_4)HCO_3$ (Eq. 2.5 - Eq. 2.8) sono reversibili. Queste reazioni sono spostate verso destra a temperatura ambiente, mentre sono spostate verso sinistra a temperature intorno ai $30-60^\circ C$. Sia l'ammonio carbonato che l'ammonio bicarbonato in soluzione acquosa si presentano sotto forma di solidi cristallini. Sebbene la reazione Eq. 2.1 potrebbe essere applicata per ridurre le emissioni di CO_2 dai gas di scarico di una centrale elettrica, con elevata efficienza con concentrazioni di CO_2 di circa il 16% in volume, non è da considerare appropriata dato che la reazione è esplosiva (limiti di esplosività 15-28% v/v). Dunque l'unica via percorribile per catturare chimicamente l'anidride carbonica è per via umida ovvero un lavaggio con una soluzione acquosa contenente NH_3 ad una determinata concentrazione. Pertanto nell'articolo sono considerate le reazioni che possono essere più probabili per una rimozione tramite scrubbing. Gli autori hanno eseguito delle prove di assorbimento impiegando un apparato sperimentale illustrato in Figura 2.2 operando a temperatura di $25^\circ C$.

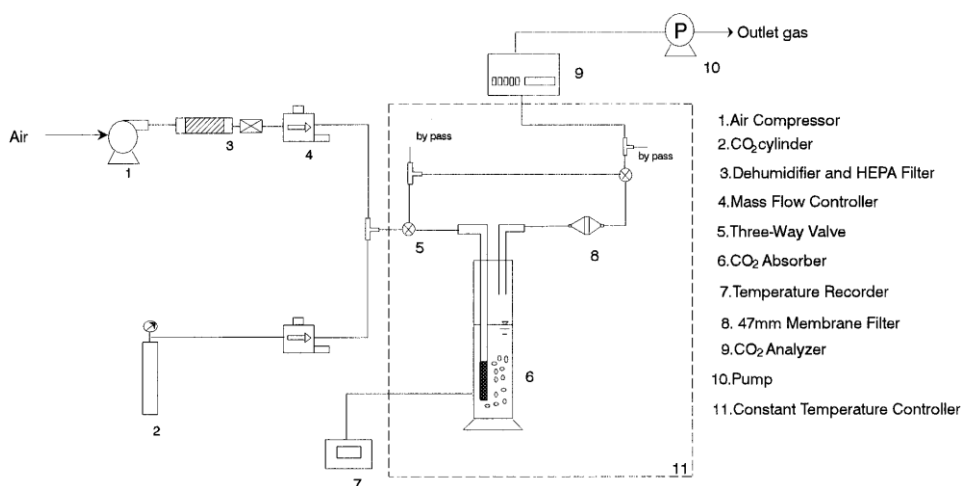


Figura 2.2 - Apparato sperimentale adoperato da Bai e Yeh [13]

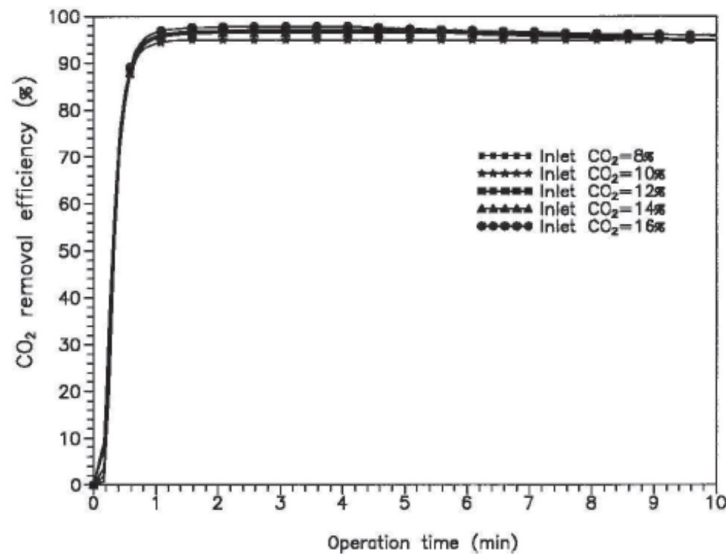


Figura 2.3 - Efficienza di rimozione della CO₂ [13]

Una miscela di aria arricchita con diverse concentrazioni di anidride carbonica simula dei generici gas di scarico di una centrale elettrica. La miscela viene messa in contatto con la soluzione assorbente contenente ammoniaca. I prodotti solidi ottenuti vengono essiccati a 40°C e successivamente analizzati. I risultati mostrano una elevata efficienza di rimozione compresa tra il 95% e il 98% dopo 60 secondi di contatto tra la miscela gassosa e la soluzione assorbente. Viene fatto notare che dopo circa 40 secondi tutte le prove portano ad un assorbimento del 90% di CO₂. I risultati sono stati riportati nella seguente Figura 2.3.

Gli autori sono arrivati alle seguenti conclusioni:

- la reazione di cattura è molto veloce ed efficiente;
- la capacità assorbente della soluzione NH₃-CO₂-H₂O è elevata ed è stata valutata attorno a 0,9 kgCO₂/ kgNH₃;
- la specie solida maggiormente presente è l'ammonio bicarbonato NH_4HCO_3 .

Al termine dell'articolo viene presentato uno potenziale schema di impianto, mostrato in Figura 2.4, evidenziando un problema di questa scelta tecnologica: la probabile presenza di fughe di ammoniaca nei gas trattati.

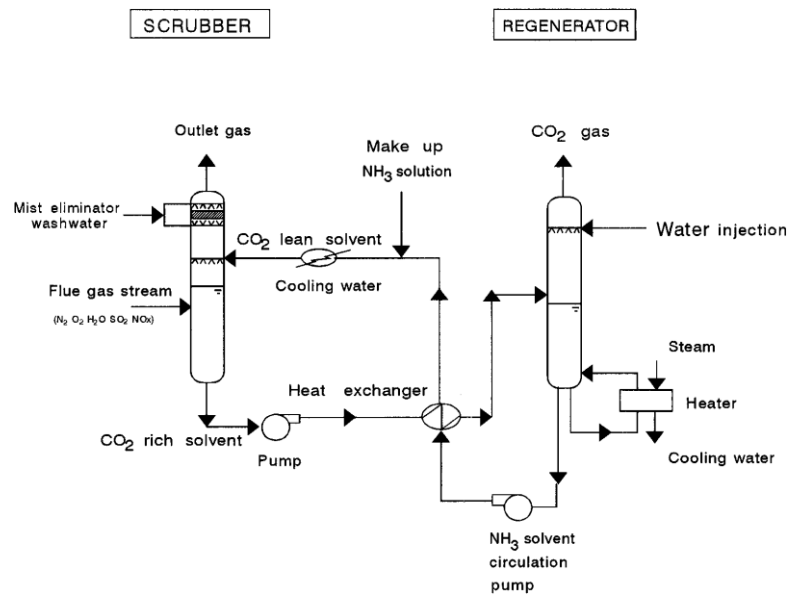
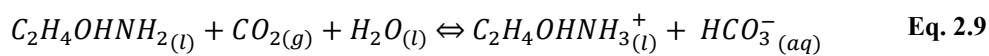


Figura 2.4 - Proposta di un possibile impianto per la cattura della CO₂ [13]

Tale problema è stato affrontato in maniera dettagliata nel presente lavoro di tesi con lo scopo di ridurre al minimo l'impatto ambientale dell'impianto di cattura dell'anidride carbonica in termini di fughe di ammoniac gassosa.

Nel 1999 [14] gli stessi autori hanno pubblicato i risultati del confronto tra una soluzione di ammoniaca e una soluzione di MonoEtanolAmmine (MEA) in termini di efficienza di rimozione e capacità di assorbimento, sfruttando l'apparato sperimentale esistente. La reazione presa in considerazione per l'assorbimento con la MEA è le seguenti:



Le reazioni prese in considerazione per l'assorbimento con l'ammoniaca sono:



I risultati, ottenuti nelle stesse condizioni, hanno mostrato una efficienza di rimozione massima per la soluzione a base di ammoniaca pari a circa il 99% e per la soluzione di MEA pari a circa il 94%. La capacità di assorbimento massima è stata valutata pari a 1,20 kgCO₂/kgNH₃ mentre per la soluzione di MEA pari a 0,4 kgCO₂/kgMEA. Tra gli altri risultati è emersa la minor esotermicità della soluzione contenente NH₃; questo indica che anche il processo di rigenerazione dovrebbe richiedere una spesa energetica inferiore.

I problemi evidenziati in questo lavoro sono: la possibilità di incrostazioni dovute alla precipitazione del NH₄HCO₃ e al fatto che sarebbe opportuno raffreddare i fumi dato che i risultati migliori si sono evidenziati a basse temperature, come mostrato in Figura 2.5. Ne consegue che potrebbe rendersi necessario un aumento della temperatura per poter dare ai gas una possibilità di galleggiamento in atmosfera una volta che verranno depurati dalla CO₂.

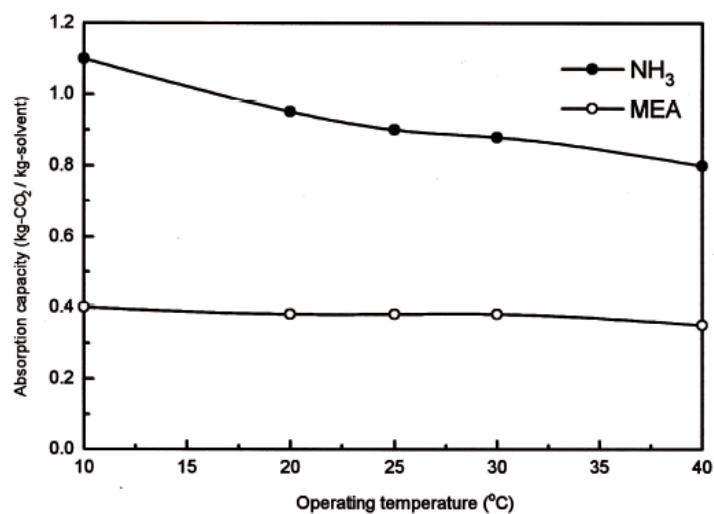


Figura 2.5 - Absorption Capacity vs Operating temperature [14]

Il tema della cattura della CO₂ con ammoniaca ha interessato anche il U.S. Department of Energy, DOE, che tramite Yeh et al. del National Energy Technology Laboratory (NETL) ha pubblicato i risultati di uno studio compiuto su un impianto di laboratorio [15]. I motivi che hanno portato a tale studio sono dovuti ai risultati ottenuti da Bai e Yeh [13] [14], oltre a diversi vantaggi che l'uso dell'ammoniaca avrebbe rispetto alla MEA: l'NH₃ non è degradata da O₂ e

dagli inquinanti ancora presenti nei fumi di combustione (SO_2 , NO_2 , HCl , HF), anzi contribuisce alla loro eliminazione; non da problemi di corrosione; non produce nitrosammine. Il processo è stato simulato usando un reattore alimentato in continuo da un flusso di CO_2 in una soluzione di NH_3 (all'8% in massa), definito, quindi in 'semicontinuo'. Sono stati effettuati anche processi rigenerativi per poterne determinare l'efficienza e il costo energetico. La capacità di cattura per la soluzione ammoniacale è stata calcolata essere pari a 0,07grammi di CO_2 per grammo di NH_3 , valore che confrontato con una tipica soluzione di MEA (20% in massa), risulta essere circa il doppio. Quindi, a pari quantità di CO_2 intrappolata, risulta una spesa energetica per la circolazione della massa liquida assorbente pari a circa la metà a favore della soluzione contenente NH_3 . E' stata valutata l'energia termica richiesta per rigenerare la CO_2 per entrambe soluzioni di cattura che è risultata inferiore per la soluzione ammoniacale rispetto alla soluzione basata sulle ammine.

2.3 Considerazioni

Nel presente capitolo si è voluta fornire una panoramica generale riguardo ai più importanti articoli in merito di cattura della CO_2 mediante soluzione acquosa ammoniacale. Dalla lettura di tali articoli è emerso che tale tecnologia è promettente in termini di efficienza di cattura e soprattutto di una minore richiesta energetica per la rigenerazione della soluzione ricca di CO_2 , ma presente ancora delle problematiche relative alla gestione delle fughe di ammoniaca dalla sezione di assorbimento.

Nonostante ciò, in un futuro non molto lontano, sarà necessario sviluppare, progettare e realizzare impianti di questo tipo per ridurre le emissioni di anidride carbonica e limitare l'effetto sera che oggi rappresenta la più grande problematica ambientale nel nostro pianeta.

3. SEZIONE DI ASSORBIMENTO

Obiettivo del seguente capitolo è quello di analizzare nel dettaglio la sezione di assorbimento dell'anidride carbonica. Per problemi inerenti il trattamento della fase solida che si forma durante le reazioni di cattura della CO₂, verranno utilizzati una serie di unità operative chiamate 'flash', presenti all'interno di Aspen Plus, che simuleranno gli stadi ideali di una colonna di assorbimento. Il modello termodinamico adoperato è *Extended UNIQUAC* sviluppato in collaborazione con il Dipartimento di Chimica della *Technical University of Denmark*. Infatti è stato mostrato in una recente pubblicazione [16] che tale modello termodinamico sembra interpretare in maniera più corretta i dati sperimentali presenti nella libera letteratura negli intervalli di temperatura e pressione del processo di cattura della CO₂ con ammoniaca acquosa. In tutte le prove effettuate, le proprietà termodinamiche (pressione e temperatura) e la composizione dei gas combusti entranti nella sezioni di assorbimento (Tabella 3.1) vengono mantenute costanti in modo tale da poter effettuare dei confronti coerenti. È necessario precisare che nel presente capitolo verrà analizzata unicamente la sezione di assorbimento omettendo i lavaggi, necessari per ridurre le fughe di ammoniaca, che verranno trattati nel capitolo 5.

Tabella 3.1 - Composizione e proprietà termodinamiche dei gas entranti nell'isola di assorbimento dell'anidride carbonica.

<i>Composizione</i>	<i>U.d.m.</i>	
<i>H₂O</i>	% (vol. wet)	0,8
<i>CO₂</i>	% (vol. wet)	14,29
<i>Aria</i>	% (vol. wet)	84,91
<i>Temperatura</i>	°C	7
<i>Pressione</i>	bar	1,04

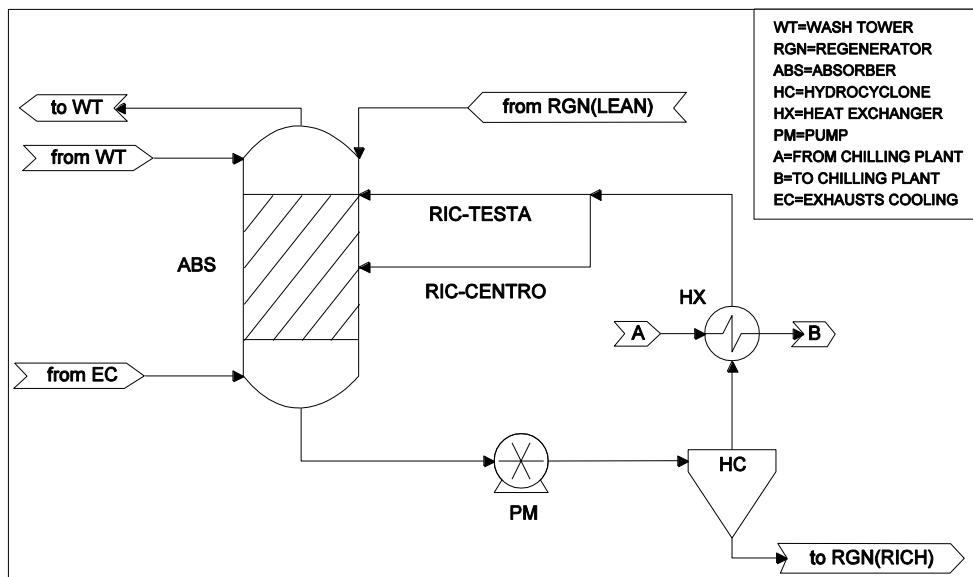


Figura 3.1 - Schema d'impianto della sezione di assorbimento

Lo schema d'impianto della sola sezione di assorbimento viene riportato nella Figura 3.1. I gas *from EC*, proveniente dalla precedente sezione di raffreddamento (Exhausts Cooling), entrano nel fondo della colonna *ABS* mentre la soluzione *LEAN* entra in testa alla suddetta colonna. Il flusso liquido uscente dal fondo della colonna *ABS*, contenente in gran parte CO_2 sotto forma di sali, viene pompato mediante la pompa *PM*, avente l'unica funzione di vincere le perdite di carico nel circuito di ricircolo, e viene inviato all'idrociclone *HC* che ha invece il compito di separare la fase solida dalla fase liquida; il flusso *RICH* viene inviato alla sezione di rigenerazione ed è composto da tutti i sali entranti nell'idrociclone e dal 20 % dei rimanenti componenti liquidi presenti nel medesimo flusso; tale percentuale è stata scelta per far sì che il flusso *RICH* sia successivamente pompabile. Il rimanente flusso liquido che lascia l'idrociclone viene raffreddato fino a $7^\circ C$ nel componente *HX* mediante il fluido *A* di raffreddamento proveniente dal chilling plant. Successivamente viene suddiviso in due parti: una parte viene inviata in testa alla colonna *ABS* (*RIC-TESTA*) mentre la rimanente parte viene inviata al centro della colonna (*RIC-CENTRO*). Infine, come input in testa alla colonna, vi è il flusso *from WT* che proviene dalla sezione di lavaggio dell'ammoniaca presente in testa alla sezione di assorbimento; tale flusso è necessario per il reintegro, nella colonna *ABS*, sia dell'acqua che dell'ammoniaca recuperata con il lavaggio.

I gas depurati della CO_2 (*to WT*) lasciano la colonna di assorbimento e vengono inviati alla successiva sezione di lavaggio per abbattere le fughe di ammoniaca. Nel seguito verrà effettuata un'analisi parametrica volta a massimizzare le prestazioni dell'intera sezione di assorbimento in termini di efficienza di cattura della CO_2 e fughe di ammoniaca. I parametri di progetto sono i seguenti:

- numero di piatti ideali della colonna di assorbimento;
- frazione di ricircolo in testa alla colonna di assorbimento;
- concentrazione iniziale di ammoniaca nella soluzione *LEAN*:

$$C_{NH_3}^{LEAN} = \frac{\dot{m}_{NH_3}}{\dot{m}_{NH_3} + \dot{m}_{H_2O}} \Big|_{LEAN} \quad \text{Eq. 3.1}$$

- fattore stechiometrico K definito come il rapporto tra le moli di ammoniaca presente nella soluzione *LEAN* e le moli di anidride carbonica presente nello flusso gassoso da purificare *from EC*

$$K = \frac{\text{Moli } NH_3^{LEAN}}{\text{Moli } CO_2^{IN}} \quad \text{Eq. 3.2}$$

3.1 Reazioni chimiche

Le reazioni chimiche implementate nel modello sono le seguenti [12].

Tabella 3.2 - Reazioni chimiche presenti nel modello termodinamico

<i>Reazioni di Speciazione</i>	
$NH_3(aq) + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$	Eq. 3.3
$CO_2(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$	Eq. 3.4
$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$	Eq. 3.5
$H_2O(l) \leftrightarrow OH^- + H^+$	Eq. 3.6
$NH_3(aq) + HCO_3^- \leftrightarrow NH_2COO^- + H_2O(l)$	Eq. 3.7
<i>Equilibri Liquido-Vapore</i>	
$CO_2(g) \leftrightarrow CO_2(aq)$	Eq. 3.8
$NH_3(g) \leftrightarrow NH_3(aq)$	Eq. 3.9
$H_2O(g) \leftrightarrow H_2O(aq)$	Eq. 3.10
<i>Equilibri Liquido-Solido</i>	
$NH_4^+ + HCO_3^- \leftrightarrow NH_4HCO_3(s)$	Eq. 3.11
$H_4^+ + NH_2COO^- \leftrightarrow NH_2COONH_4(s)$	Eq. 3.12
$2NH_4^+ + CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow (NH_4)_2CO_3 * H_2O(s)$	Eq. 3.13
$H_2O(l) \leftrightarrow H_2O(s)$	Eq. 3.14
$4NH_4^+ + CO_3^{2-} + 2HCO_3^- \leftrightarrow (NH_4)_2CO_3 * 2NH_4HCO_3(s)$	Eq. 3.15

Nel medesimo articolo precedentemente citato gli autori prevedono la formazione di cinque solidi diversi durante le reazioni di cattura che vengono riportati in Tabella 3.3.

Tabella 3.3 - Solidi che si formano durante il processo di assorbimento

Nome	Formula
Ammonio bicarbonato	NH_4HCO_3
Ammonio carbonato	$(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$
Ammonio carbammato	NH_2COONH_4
Sesqui-carbonato	$(NH_4)_2CO_3 * 2NH_4HCO_3$
Ghiaccio	H_2O

Come si può notare dalla Figura 3.2 , nell'intervallo di temperatura di interesse per il processo di cattura della CO_2 (inferiori ai $30^\circ C$), il solido che si forma maggiormente è il bicarbonato d'ammonio NH_4HCO_3 secondo la Eq. 3.11.

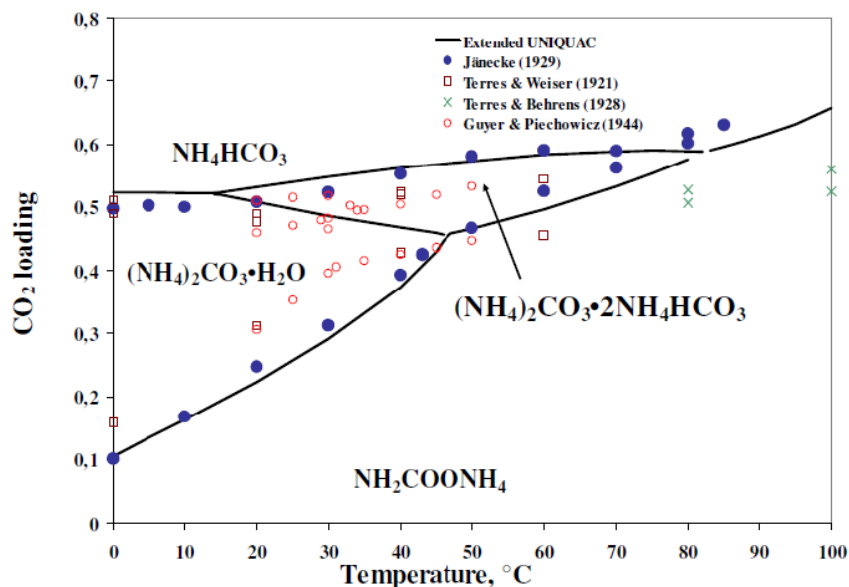


Figura 3.2 - Diagramma di fase del sistema CO_2 - H_2O - NH_3 [12]

3.2 Variazione del numero di piatti ideali

Il numero di piatti ideali presenti nella colonna di assorbimento *ABS* è uno dei parametri progettuali della presente sezione ed è stato variato con l'intento di valutarne l'incidenza sulle seguenti grandezze:

- efficienza di cattura dell'anidride carbonica;
- perdite di ammoniaca nei gas uscenti dall'isola di assorbimento;
- temperature dei gas uscenti dall'isola di assorbimento.

Va inoltre precisato che la composizione del *LEAN*, a 7°C e a 1 bar, viene mantenuta inalterata ed è riportata in Tabella 3.4.

Tabella 3.4 - Composizione apparente *LEAN*

<i>Composizione apparente LEAN [kg/s]</i>	
H ₂ O	338,91
NH ₃	84,73
CO ₂	122,1
TOTALE	545,74

Tali valori di composizione apparente corrispondono ad una concentrazione iniziale di ammoniaca pari al 20 % e ad un fattore stechiometrico pari a 3,5. Sono state effettuate prove con 1, 3, 5, 7, 9 piatti ideali mantenendo tutto il ricircolo nel piatto centrale. Come si può notare dalla Figura 3.3 l'efficienza di cattura aumenta all'aumentare del numero di piatti adottati. In particolare si raggiunge un valore di plateau pari al 98 % utilizzando 5 piatti e questo quindi mostra che utilizzare più di 5 sarebbe inopportuno visto che l'efficienza di cattura non varia più in maniera significativa.

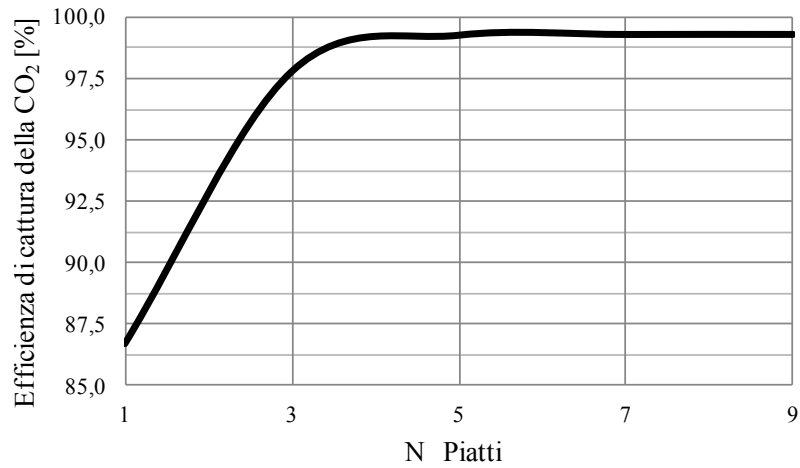


Figura 3.3 - Influenza della variazione del numero di piatti sull'efficienza di cattura

Oltre che sull'efficienza di cattura, è stato valutato l'effetto della variazione del numero di piatti ideali anche sulle fughe di ammoniaca e sulla temperatura dei gas trattati uscente in testa alla colonna di assorbimento.

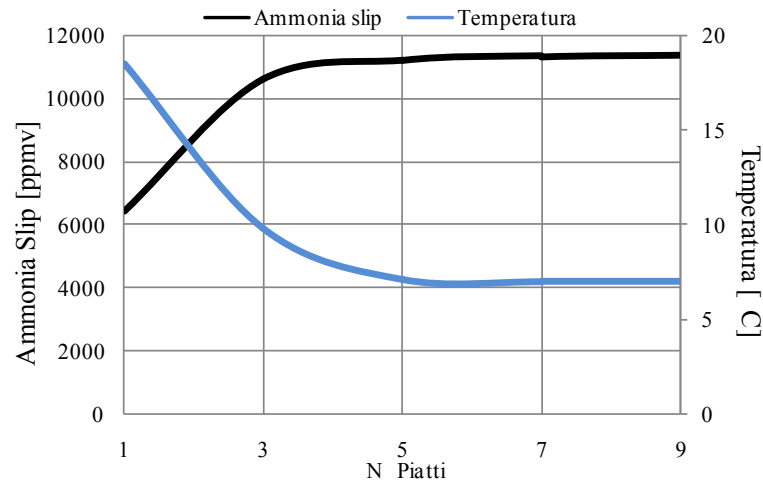


Figura 3.4 - Influenza della variazione del numero di piatti sulle fughe di ammoniaca e sulla temperatura di uscita dei gas trattati

Come si può notare dalla Figura 3.4, le fughe di NH_3 aumentano all'aumentare del numero di piatti fino a raggiungere un valore di plateau pari a 11000 ppmv adoperando 5 piatti. Ciò può essere spiegato considerando la chimica del processo di assorbimento; infatti in tali condizioni l'ammoniaca arriva alla sua saturazione chimica, ovvero sia la parte che partecipa alla cattura che la parte che sfugge via dalla sezione di assorbimento rimangono inalterate. Ciò infatti può essere ricollegato al fatto che la cattura, per un numero di piatti superiori a 5, rimane pressoché inalterata (vedi Figura 3.3). Va precisato che tali livelli di emissioni di ammoniaca si riscontrano in uscita alla colonna di assorbimento e non rappresentano le reali emissioni di ammoniaca dell'impianto in quanto è prevista una successiva sezione di recupero dell'ammoniaca con acqua e, se necessario, un lavaggio acido dei fumi prima che vengano espulsi al camino.

Al contrario, la temperatura dei gas trattati uscenti dalla testa della colonna diminuisce all'aumentare del numero dei piatti. Infatti utilizzando un solo piatto nella colonna di assorbimento, data l'esotermicità della reazione di cattura della CO_2 , si ottengono delle temperature dei fumi in uscita elevate, attorno ai 20°C . Se invece vengono adoperati più piatti nella colonna di assorbimento, si ottiene una diminuzione della temperatura in quanto ogni piatto posto sopra al piatto di fondo cattura sempre meno CO_2 e quindi l'esotermicità della reazione diminuisce sempre di più fino a che i fumi, utilizzando 9 piatti, raggiungono la temperatura della soluzione *LEAN* pari a 7°C .

Quindi si è scelto di utilizzare nelle prossime prove un numero di piatti pari a 5, perché per un numero di piatti superiore non si riscontrano miglioramenti delle prestazioni in termini di cattura della CO_2 . Infatti nel seguito del capitolo si massimizzeranno le prestazioni della sezione di assorbimento per far sì che i valori di efficienza di cattura siano attorno al 90% perché tale valore rappresenta un riferimento, a livello scientifico, per gli impianti di cattura dell'anidride carbonica. Inoltre le fughe di ammoniaca nel seguito verranno minimizzate agendo sulla frazione di ricircolo in testa alla colonna di assorbimento come verrà mostrato meglio nel prossimo paragrafo.

3.3 Variazione della frazione di ricircolo

La frazione di ricircolo in testa alla colonna di assorbimento è il secondo parametro di progetto preso in considerazione nella presente sezione. Tale soluzione impiantistica è stata applicata per poter ridurre le fughe di ammoniaca

dalla sezione di assorbimento e diminuire quindi l'onere della successiva sezione di lavaggio con acqua refrigerata.

Di seguito viene riportato l'andamento dell'efficienza di cattura e delle fughe di ammoniaca in funzione della frazione di ricircolo in testa alla sezione di assorbimento (vedi Figura 3.5).

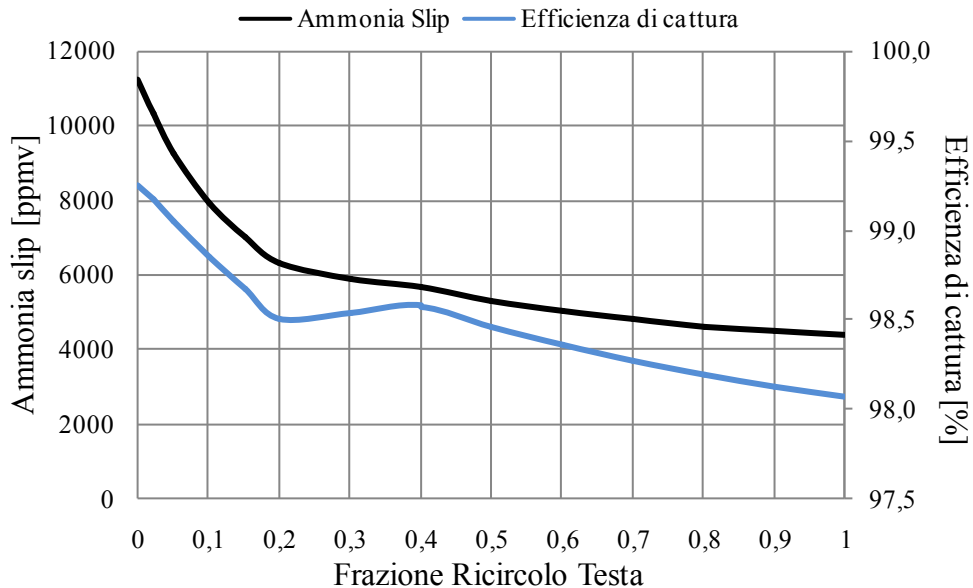


Figura 3.5 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa alla colonna ABS sulle fughe di ammoniaca e sull'efficienza di cattura

Come si può notare l'efficienza di cattura ha un andamento decrescente fino a frazioni di ricircolo pari a 0,2; tra 0,2 e 0,4 tende ad aumentare ed infine da 0,4 ad 1 tende a diminuire ulteriormente. Va precisato che tali variazioni riscontrate sull'efficienza di cattura sono minime (tra il 98 % ed il 99 %) e quindi la loro interpretazione è poco utile. Al contrario le fughe di ammoniaca diminuiscono notevolmente all'aumentare della frazione di ricircolo in testa e questo testimonia che tale soluzione impiantistica è decisamente utile per la riduzione delle emissioni gassose di NH_3 . Il motivo sta nella particolare composizione chimica del flusso di ricircolo; infatti tale flusso, essendo composto principalmente da elementi contenenti CO_2 , ha proprietà acide e quindi l'ammoniaca, avendo al contrario proprietà basiche, tende a rimanere in soluzione liquida. Di conseguenza le fughe di NH_3 diminuiscono considerevolmente passando da poco più di 11000 ppmv fino a 4000 ppmv.

3.4 Variazione della concentrazione di ammoniaca

La concentrazione iniziale di ammoniaca nella soluzione *LEAN* povera di CO₂ introdotta in testa alla colonna è un altro dei parametri di progetto della sezione di assorbimento. In particolare, tale concentrazione è stata variata in un intervallo di valori compreso tra il 5 % , corrispondente ad una soluzione poco diluita, ed il 20 % , corrispondente ad una soluzione molto diluita. In tale analisi parametrica la quantità di ammoniaca presente nella soluzione *LEAN* viene mantenuta costante e pari a 84,73 kg/s, corrispondente ad un valore del fattore stechiometrico pari a 3,5. Inoltre la quantità di anidride carbonica presente nel *LEAN* viene anch'essa mantenuta costante e pari a 122 kg/s, corrispondente ad un CO₂ loading¹⁰ pari a 0,56. Quindi, in definitiva, l'unica specie chimica che varia nella soluzione *LEAN* è l'acqua, che passa da un valore pari a 1609,87 kg/s per una concentrazione di ammoniaca pari al 5 % fino a 338,92 kg/s per una concentrazione di ammoniaca pari al 20 %.

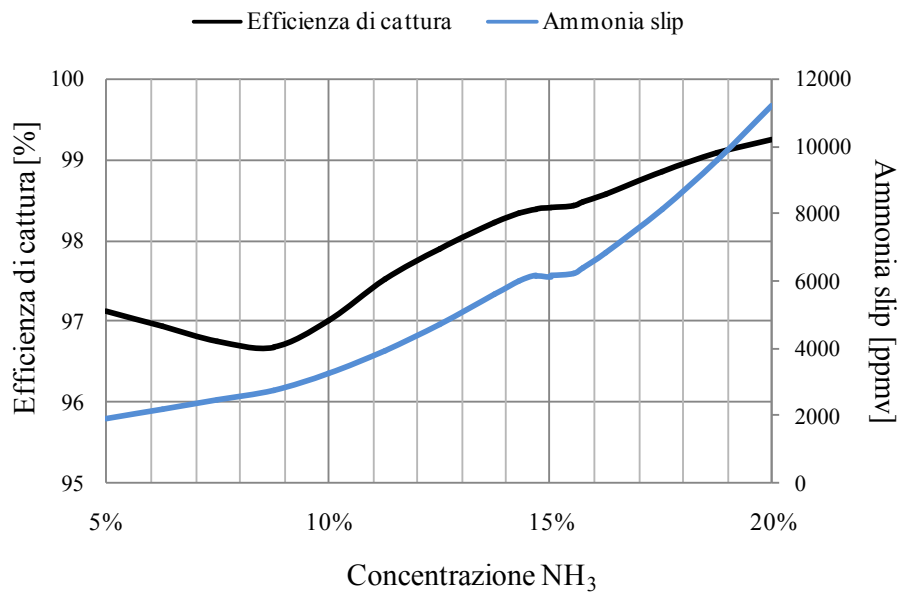


Figura 3.6 - Influenza della variazione della concentrazione di ammoniaca nel LEAN sull'efficienza di cattura e sulle fughe di ammoniaca

¹⁰ E' il rapporto tra le moli di CO₂ e le moli di NH₃ nella soluzione *LEAN*.

Gli effetti della variazione della concentrazione di ammoniaca sull'efficienza di cattura della CO₂ e sulle fughe di ammoniaca sono visibili nella Figura 3.6. L'efficienza di cattura diminuisce passando da una concentrazione di ammoniaca pari al 5 % fino a raggiungere un valore minimo per una concentrazione pari a 8,75 %. Dopo tale valore di minimo, l'efficienza di cattura aumenta all'aumentare della concentrazione fino a raggiungere un massimo pari al 99,25 % per una concentrazione di ammoniaca pari al 20 %. Per comprendere a pieno quali sono le cause che portano ad andamenti diversi dell'efficienza di cattura della CO₂ per basse ed alte concentrazioni di ammoniaca è necessario considerare la chimica del processo. Infatti, per alte concentrazioni di ammoniaca (dal valore di minimo pari al 8,75 % fino al 20 %), ovvero per bassi valori di portata d'acqua, all'aumentare della concentrazione di NH₃ diminuisce la quantità di acqua presente nel *LEAN* e quindi il pH della soluzione è sempre più basico con un conseguente aumento dell'efficienza di rimozione della CO₂. Questo "effetto pH" per bassi valori di concentrazione di NH₃ (dal 5 % fino al valore di minimo pari all' 8,75 %) è ancora presente ma la quantità di acqua in soluzione è così elevata che diminuisce la solubilità dell'ammoniaca in essa e quindi l'effetto pH ha un peso minore portando ad una diminuzione dell'efficienza di cattura della CO₂.

Le fughe di ammoniaca invece aumentano sostanzialmente in maniera costante all'aumentare della concentrazione di NH₃ e ciò si può spiegare considerando il fatto che, man mano che aumenta la concentrazione di ammoniaca, aumenta anche la possibilità che quest'ultima non reagisca con la CO₂ e quindi sfugga via dalla sezione di assorbimento nel flusso gassoso diretto alla sezione di lavaggio.

3.5 Variazione del fattore stechiometrico

Un ulteriore parametro di progetto della seguente sezione è il fattore stechiometrico. Fissata la portata molare di CO₂ gassosa entrante nella sezione di assorbimento, esso stabilisce la quantità di ammoniaca presente nella soluzione *LEAN* ed è quindi un indice del consumo dell'ammoniaca stessa. Tale variazione del fattore stechiometrico verrà effettuata assumendo quattro diversi valori di concentrazione di NH₃ in maniera tale da valutare gli effetti congiunti della variazione di tali due parametri sia in termini di efficienza di cattura che di fughe di ammoniaca. In particolare, esercire la sezione di assorbimento con bassi valori del fattore stechiometrico, significherebbe utilizzare meno ammoniaca e questo farebbe diminuire notevolmente i costi sostenuti per

l'acquisto di quest'ultima. In virtù di quanto detto il fattore stechiometrico è stato variato in un intervallo di valori compreso tra 3 e 3,5 mentre sono stati scelti quattro diversi valori di concentrazione di ammoniaca pari a 5 % - 10 % - 15 % - 20 %; è utile ricordare che precedentemente è stato usato un valore del fattore stechiometrico pari a 3,5 e quindi adesso si è deciso di investigare valori inferiori di tale parametro in modo da ridurre l'efficienza di cattura fino ai valori di riferimento a livello scientifico per gli impianti di cattura della CO₂ pari al 90%. Ciò, come vedremo in seguito, porterà anche ad una riduzione delle fughe di ammoniaca in quanto bassi valori del fattore stechiometrico portano ad avere basse quantità di ammoniaca e quindi minor probabilità che questa tenda a scappar via con il flusso gassoso uscente dalla testa della colonna di assorbimento. Di fatto, all'interno della soluzione *LEAN*, varieranno sia la quantità di ammoniaca presente, dovuta alla variazione del fattore stechiometrico, sia la quantità di acqua presente, dovuta alla variazione della concentrazione di ammoniaca, mentre la quantità di anidride carbonica rimane invariata. È bene precisare che ci si riferisce allo schema d'impianto descritto nella Figura 3.1 con frazione di ricircolo in testa nulla (*RIC-TESTA*). Per valutare l'influenza della variazione congiunta del fattore stechiometrico e della concentrazione di ammoniaca sull'efficienza di cattura e sulle fughe di ammoniaca è utile analizzare nel dettaglio la Figura 3.7 e la Figura 3.8.

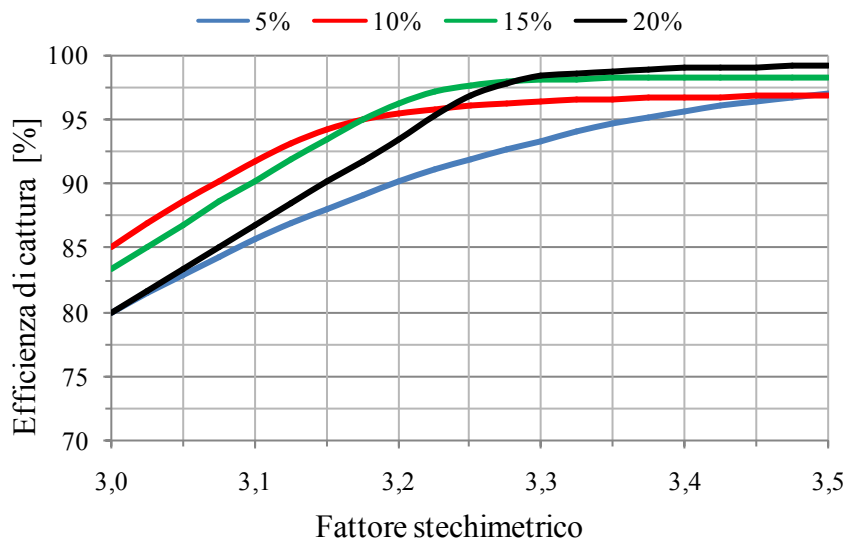


Figura 3.7 - Influenza della variazione del fattore stechiometrico sull'efficienza di cattura per quattro diverse concentrazioni (5 % - 10 % - 15 % - 20 %)

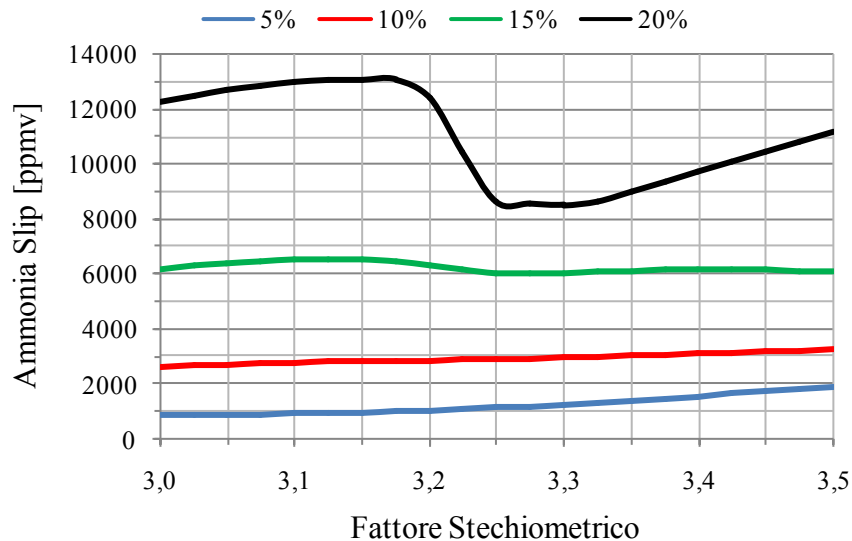


Figura 3.8 - Influenza della variazione del fattore stechiometrico sulle fughe di ammoniaca per quattro diverse concentrazioni (5 % - 10 % - 15 % - 20 %)

Osservando la Figura 3.7 si può notare che, a prescindere dal valore di concentrazione dell'ammoniaca, l'efficienza di cattura dell'anidride carbonica aumenta all'aumentare del fattore stechiometrico e ciò è facilmente spiegabile col fatto che maggiore è la quantità di ammoniaca e maggiore sarà la basicità della soluzione *LEAN* e quindi maggiore sarà la probabilità che avvengano reazioni acido-base tra CO_2 e NH_3 . Il fatto che le curve si intersechino in diversi punti può essere spiegato col fatto che le portate in gioco di soluzione *LEAN* sono differenti nel momento in cui considero concentrazioni di ammoniaca diverse, in quanto varia considerevolmente la portata di acqua circolante.

La Figura 3.8 invece mostra che all'aumentare del fattore stechiometrico aumentano le fughe di NH_3 in quanto, essendo presente più ammoniaca, aumenta la probabilità che quest'ultima sfugga via nella fase gassosa e lasci la sezione di assorbimento senza reagire. Tale andamento è riscontrabile in tutte e quattro le diverse concentrazioni di ammoniaca tranne che nel caso 20 % dove raggiunge un minimo per un valore del fattore stechiometrico poco inferiore a 3,3. Obiettivo di tale indagine è di valutare per quali valori del fattore stechiometrico si riesce a raggiungere un'efficienza di cattura attorno al 90% per ognuna della quattro concentrazioni di ammoniaca. I seguenti valori vengono riportati nel dettaglio in Tabella 3.5.

Tabella 3.5 - Valori del fattore stechiometrico per cui si cattura circa il 90 % della CO₂ con concentrazioni di ammoniaca pari al 5 % - 10 % - 15 % - 20 %

<i>Conc. NH₃ nel LEAN [%]</i>	<i>K [moli/moli]</i>	<i>Efficienza di cattura [%]</i>
5	3,2	90,18
10	3,075	90,32
15	3,1	90,31
20	3,15	90,25

3.5.1 Variazione della frazione di ricircolo

Un ulteriore passo in avanti è stato compiuto variando la frazione di ricircolo in testa alla colonna di assorbimento in moto tale da minimizzare le perdite di ammoniaca e catturare il 90 % dell’anidride carbonica. Tale analisi parametrica è stata effettuata anch’essa su quattro diversi valori di concentrazione di ammoniaca per valutarne gli effetti congiunti in termini di efficienza di cattura, di temperatura dei gas uscenti dalla sezione di assorbimento e di perdite di ammoniaca gassosa.

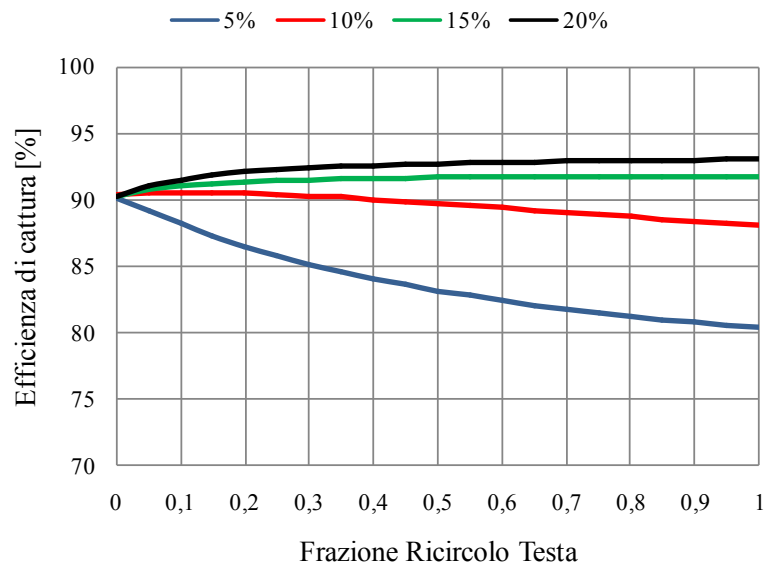


Figura 3.9 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa alla colonna ABS sull’efficienza di cattura per quattro diverse concentrazioni di NH₃

Come si può notare dalla Figura 3.9 l'efficienza di cattura ha andamenti differenti in funzione della concentrazione di ammoniaca. In particolare, per concentrazioni pari al 5 % e 10 %, essa diminuisce all'aumentare della frazione di ricircolo in testa mentre, per concentrazioni pari al 15 % e 20 %, essa aumenta all'aumentare della frazione di ricircolo in testa. L'obiettivo finale è quello di massimizzare le prestazioni della sezione di assorbimento ovvero scegliere un valore del fattore stechiometrico, della concentrazione di ammoniaca e della frazione di ricircolo tali per cui si raggiunge un'efficienza di cattura pari al 90 % con il minimo valore di perdita di ammoniaca.

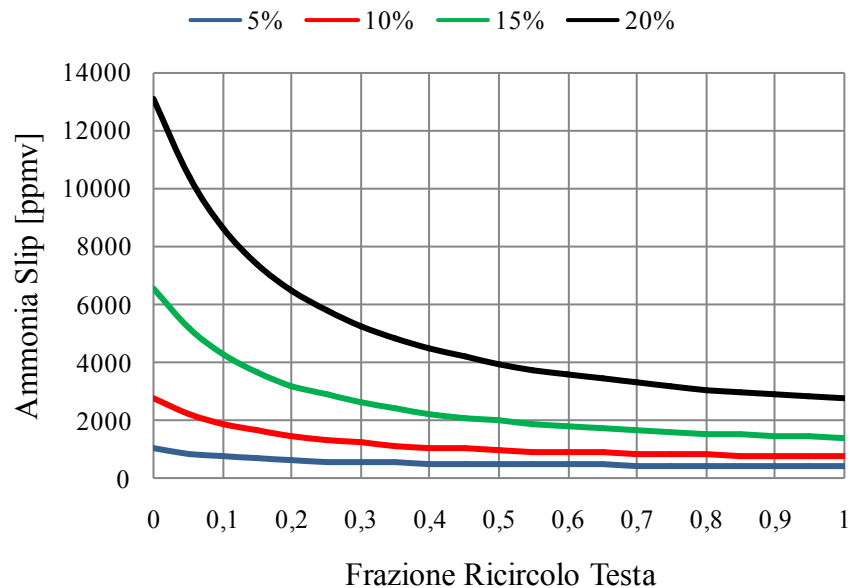


Figura 3.10 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa alla colonna ABS sulle perdite di ammoniaca per quattro diverse concentrazioni di NH_3

Osservando la Figura 3.10 e la Figura 3.11 si può osservare che, a prescindere dalla concentrazione di ammoniaca, sia le perdite di NH_3 che la temperatura dei gas trattati diminuiscono all'aumentare della frazione di ricircolo in testa alla colonna di assorbimento.

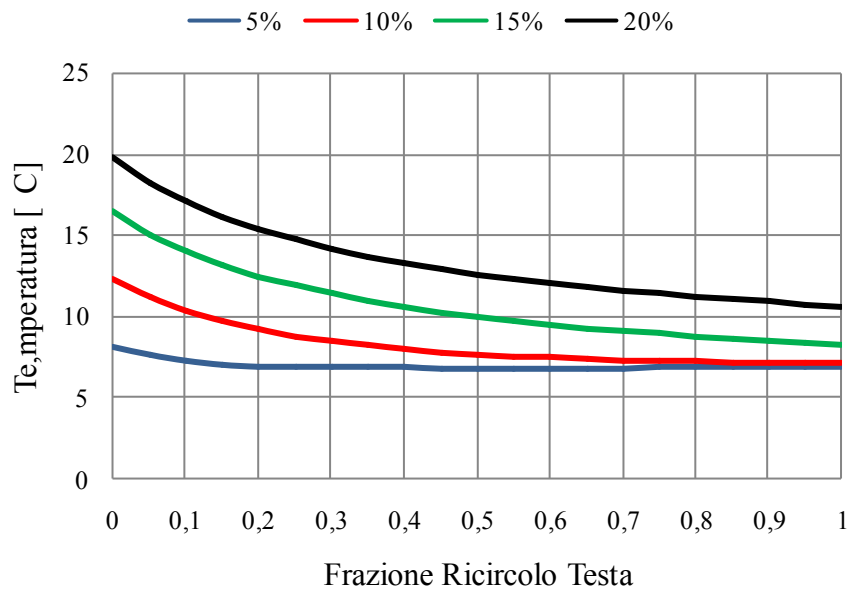


Figura 3.11 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa alla colonna ABS sulla temperatura di uscita dei gas trattati per quattro diverse concentrazioni di NH₃

Di seguito verranno quindi analizzati separatamente i quattro diversi valori di concentrazione di ammoniaca e si cercherà di minimizzare le fughe di ammoniaca catturando sempre il 90 % della CO₂.

- **Concentrazione di ammoniaca pari al 5 %**

Come è possibile osservare nella Figura 3.9, che rappresenta il caso con fattore stechiometrico pari a 3,2, l'efficienza di cattura diminuisce all'aumentare della frazione di ricircolo in testa alla sezione di assorbimento. In aggiunta a quanto detto anche le fughe di ammoniaca (Figura 3.10) diminuiscono all'aumentare della frazione di ricircolo in testa. È importante sottolineare che adoperando valori del fattore stechiometrico maggiori di 3.2, avremmo andamenti dell'efficienza di cattura che sicuramente si trovano al di sopra della curva riportata in Figura 3.9. Analogo ragionamento vale per le fughe di NH₃. Quindi la domanda che ci si è posti è la seguente: aumentando il valore del fattore stechiometrico è possibile catturare il 90 % della CO₂ con una frazione di ricircolo maggiore in modo tale da ridurre le perdite di ammoniaca?

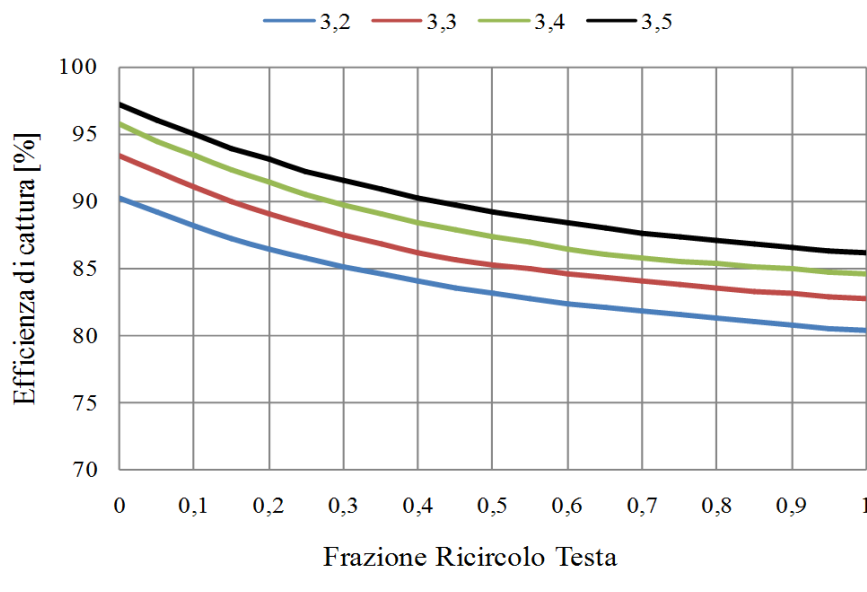


Figura 3.12 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa ad ABS sull'efficienza di cattura per concentrazione di ammoniaca pari al 5%

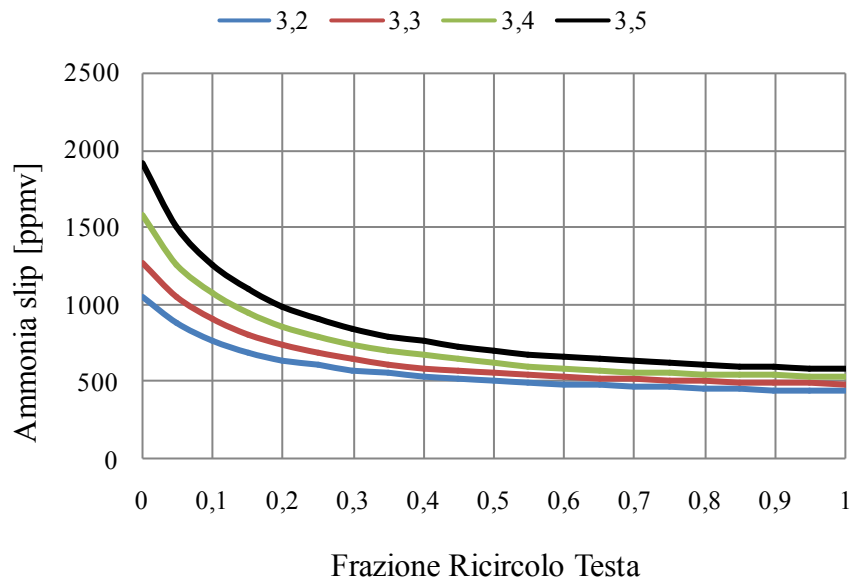


Figura 3.13 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa ad ABS sulle fughe di ammoniaca per concentrazione di ammoniaca pari al 5 %

Per rispondere a tale quesito sono state effettuate diverse prove con fattore stechiometrico superiore a 3,2. Come si può notare dalla Figura 3.12, esercendo la colonna di assorbimento con valori del fattore stechiometrico superiori a 3,2, la frazione di ricircolo per cui si riesce a catturare circa il 90 % aumenta e di conseguenza, osservando l'andamento delle perdite di ammoniaca (Figura 3.13), si riscontra una riduzione di quest'ultima all'aumentare del fattore stechiometrico in quanto aumenta la frazione di ricircolo per cui si riesce a catturare il 90 % dell'anidride carbonica.

Tabella 3.6 - Perdite di ammoniaca e frazione di ricircolo in testa ad ABS per concentrazione di ammoniaca pari al 5 % ed efficienza di cattura pari al 90%

<i>K</i>	<i>Frazione ricircolo Testa</i>	<i>Ammonia slip [ppmv]</i>
3,2	0	1048
3,3	0,15	808
3,4	0,28	759
3,5	0,42	746

Nella Tabella 3.6 vengono riportati i valori delle perdite di NH₃ per ogni valore del fattore stechiometrico e le rispettive frazioni di ricircolo per cui si riesce a catturare il 90 % dell'anidride carbonica. Bisogna osservare che utilizzare un valore del fattore stechiometrico superiore a 3,2 porta ad un consumo di ammoniaca superiore oltre che ad una maggiore portata di ammoniaca totale circolante nell'impianto e quindi risulta apparentemente poco conveniente.

Non si può però scartare a priori alcun valore in quanto soltanto un confronto generale dei quattro casi analizzati, relativi alle quattro concentrazioni di ammoniaca, potrà sancire l'insieme ottimale di parametri.

- **Concentrazione di ammoniaca pari al 10 %**

Per una concentrazione di ammoniaca pari al 10 % il ragionamento è analogo al caso con concentrazione pari al 5 %. Infatti anche in tale configurazione si riscontra un andamento decrescente dell'efficienza di cattura all'aumentare della frazione di ricircolo in testa alla colonna (Figura 3.9). Quindi sono state effettuate prove con fattore stechiometrico superiore a 3,075 che rappresenta il valore adoperato in Figura 3.9.

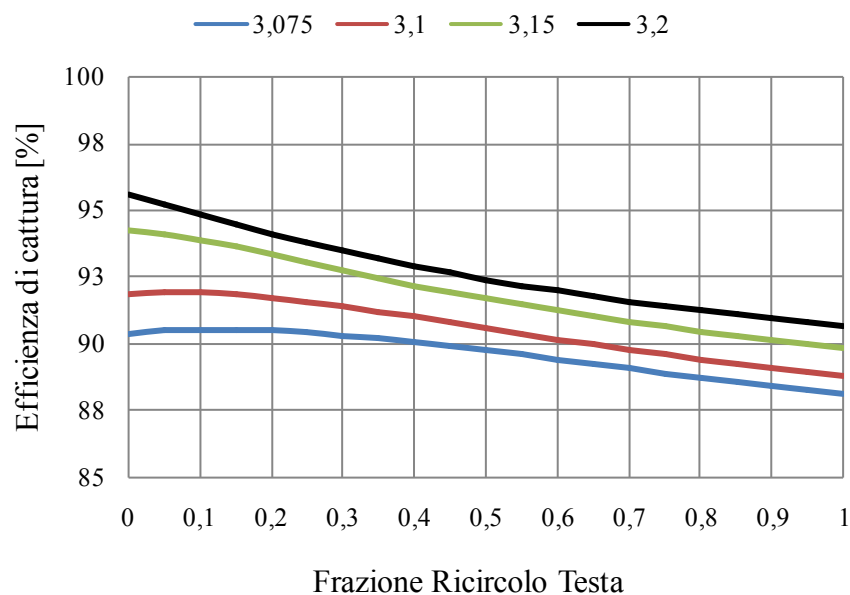


Figura 3.14 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa ad ABS sull'efficienza di cattura con concentrazione di ammoniaca pari al 10%

Come si può notare dalla Figura 3.14, utilizzando valori del fattore stechiometrico superiori a 3,075, la frazione di ricircolo per cui si riesce a catturare circa il 90 % aumenta e di conseguenza, osservando l'andamento delle fughe di ammoniaca in Figura 3.15, si riscontra una riduzione di queste ultime all'aumentare del fattore stechiometrico. Inoltre per K pari a 3,075 si riesce a catturare il 90 % anche con una frazione di ricircolo pari a 0,4 riducendo anche in tale caso le perdite di ammoniaca.

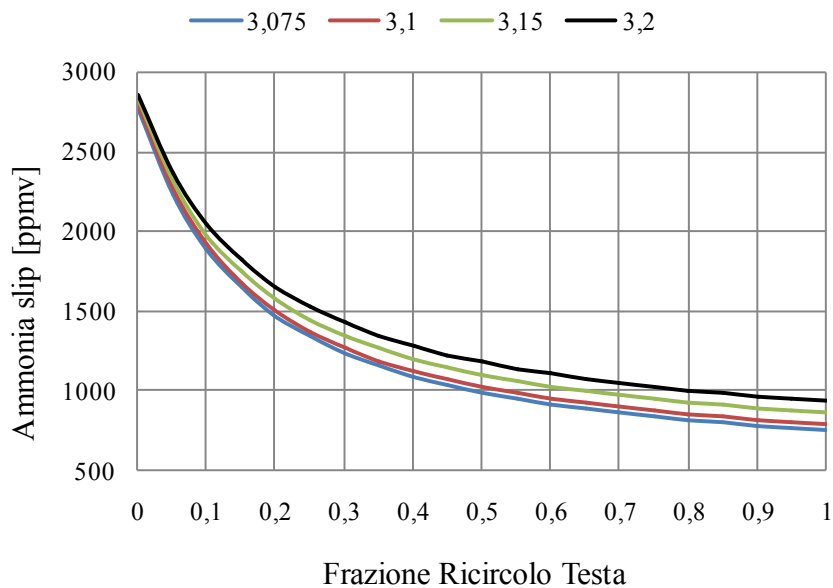


Figura 3.15 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa ad ABS sulle fughe di NH₃ con concentrazione di ammoniaca pari al 10%

Nella Tabella 3.7 vengono riportati i valori di perdite di NH₃ per ogni valore del fattore stechiometrico e le rispettive frazioni di ricircolo per cui si riesce a catturare il 90 % dell'anidride carbonica.

Tabella 3.7 - Perdite di ammoniaca e frazione di ricircolo in testa ad ABS per concentrazione di ammoniaca pari al 10 % e cattura pari al 90 %

<i>K</i>	<i>Frazione ricircolo Testa</i>	<i>Ammonia slip [ppmv]</i>
3,075	0,4	1091
3,1	0,6	953
3,15	0,9	896
3,2	-	-

Utilizzando un valore del fattore stechiometrico pari a 3,2 non si riesce a catturare il 90 % della CO₂ per nessun valore della frazione di ricircolo in testa ed è quindi un valore che non verrà più preso in considerazione.

- **Concentrazione di ammoniaca pari al 15 %**

Per una concentrazione di ammoniaca pari al 15 % è necessario effettuare un ragionamento differente rispetto ai due casi precedentemente analizzati. Infatti in tale caso si riscontra un aumento dell'efficienza di cattura all'aumentare della frazione di ricircolo in testa come mostrato in Figura 3.9. Quindi si andranno ad investigare valori del fattore stechiometrico minori rispetto a 3,1 che rappresenta il valore di K tale per cui si cattura circa il 90 % della CO₂ con frazione di ricircolo nulla in testa alla colonna di assorbimento. In tale maniera sarà possibile ottenere un'efficienza di cattura pari al 90 % con valori della frazione di ricircolo in testa sempre crescenti man mano che diminuisce il valore di K.

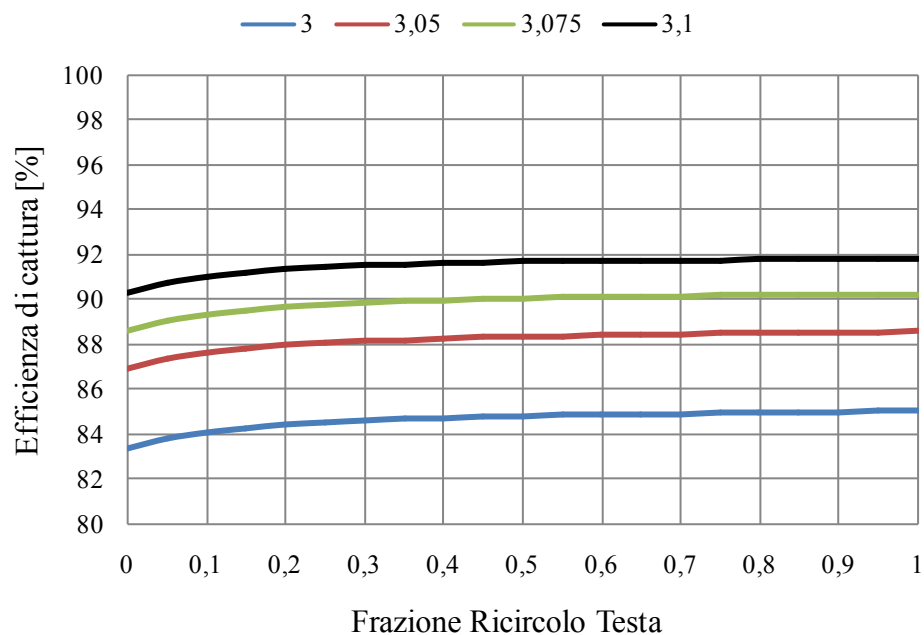


Figura 3.16 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa ad ABS sull'efficienza di cattura con concentrazione di ammoniaca pari al 15 %

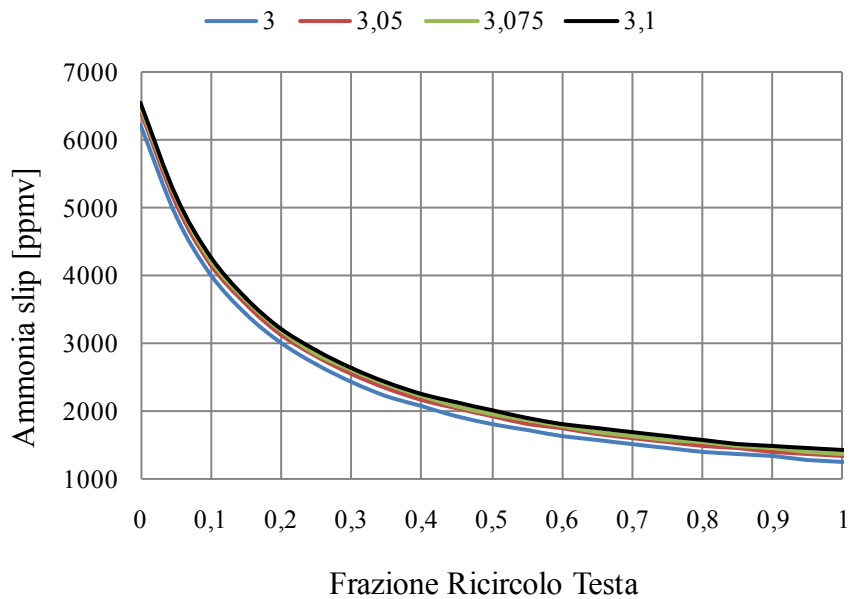


Figura 3.17 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa ad ABS sulle fughe di ammoniaca con concentrazione di ammoniaca pari al 15 %

Come si può notare dalla Figura 3.16, con un valore del fattore stechiometrico pari a 3,05 e 3, che rappresenta il minimo valore che è stato adottato nella presente trattazione¹¹, non si riesce a catturare il 90 % per nessun valore della frazione di ricircolo in testa alla colonna di assorbimento. Quindi le uniche due configurazioni possibile per concentrazione di ammoniaca pari al 15v% risultano essere le seguenti: i) fattore stechiometrico pari a 3,075 e frazione di ricircolo in testa pari al 0,45 con cui si ottengono 1077 ppmv di ammoniaca; ii) fattore stechiometrico pari a 3,1 e frazione di ricircolo in testa nella con cui si ottengono 6551 ppmv di ammoniaca. Tali valori di perdite di NH₃ che si ottengono risultano però essere nettamente superiore ai valore riscontrati nei due casi precedentemente analizzati e questo verrà preso in considerazione nella considerazioni finale del presente capitolo.

¹¹ Valori inferiori del fattore stechiometrico porterebbero ad avere efficienze di cattura inaccettabili (vedi Figura 3.7).

- **Concentrazione di ammoniaca pari al 20 %**

Per una concentrazione di ammoniaca pari al 20 % il ragionamento è analogo a quanto fatto nel caso di concentrazione pari al 15 %. Infatti in tale caso si riscontra un aumento dell'efficienza di cattura all'aumentare della frazione di ricircolo in testa come mostrato in Figura 3.9. L'unica differenza rispetto al caso precedente sta nel fatto che in tale situazione le perdite di NH_3 assumono un valore di minimo per un fattore stechiometrico pari a circa 3,3 come mostrato nella Figura 3.8. Quindi si andranno ad investigare valori del fattore stechiometrico minori di 3,15, come fatto precedentemente per il caso con concentrazione pari al 15 %, ed in aggiunta verrà analizzato il caso con fattore stechiometrico pari a 3,3 per verificare se sia possibile con tale configurazione ottenere dei valori di perdite di ammoniaca inferiori.

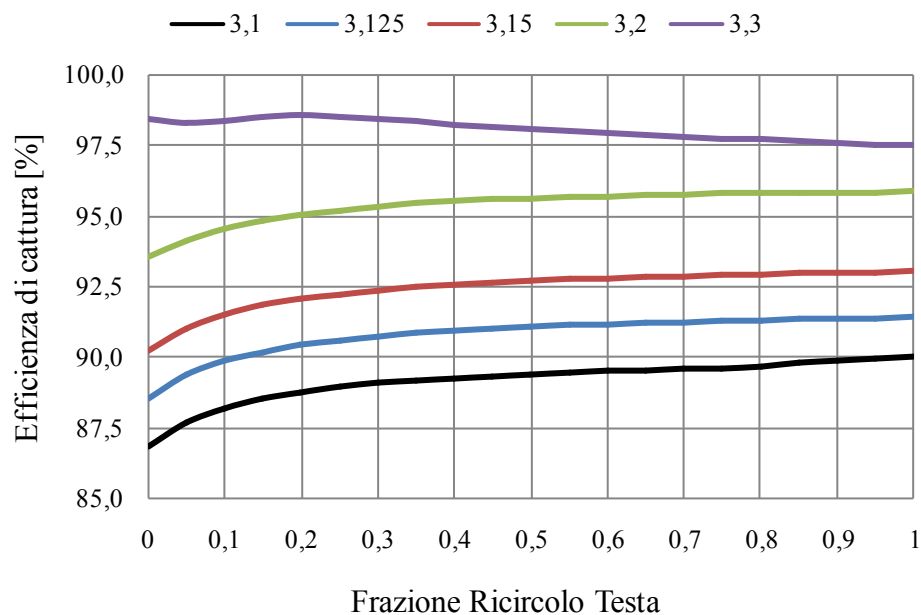


Figura 3.18 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa ad ABS sull'efficienza di cattura con concentrazione di ammoniaca pari al 20 %

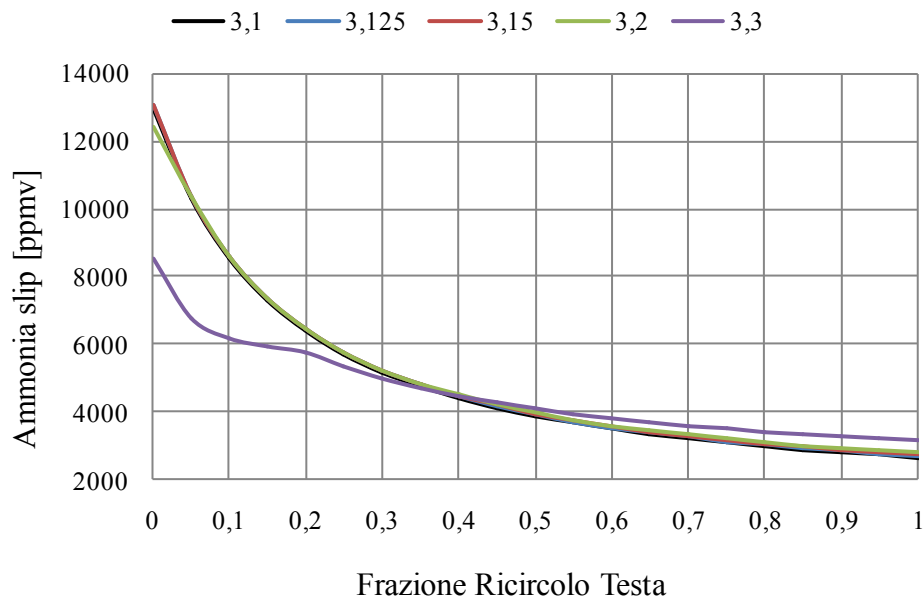


Figura 3.19 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa ad ABS sulle fughe di ammoniaca con concentrazione di ammoniaca pari al 20 %

Come si può notare dalla Figura 3.18 adoperando un fattore stechiometrico pari a 3,1 e frazione di ricircolo in testa alla colonna di assorbimento pari ad 1 si riesce a catturare il 90 % della CO_2 riducendo al minimo le perdite di ammoniaca che passerebbero a 2667 ppmv. Invece per valori del fattore stechiometrico pari a 3,125 e 3,25 si riesce a catturare il 90 % della CO_2 con frazioni di ricircolo inferiori, rispettivamente 0,15 e 0.

Osservando la Figura 3.19 si può osservare che le curve sono praticamente sovrapposte ed in alcuni punti si intersecano. Tale anomalia negli andamenti potrebbe essere dovuta al fatto che nella Figura 3.8 l'andamento delle perdite di ammoniaca era già anomalo per tale concentrazione di ammoniaca analizzata.

3.6 Considerazioni

Riassumendo quanto fatto nei precedenti paragrafi, si è scelto di esercire la colonna di assorbimento con 5 piatti ideali. Inoltre si è cercato di ridurre le perdite di ammoniaca agendo sul ricircolo in testa nella sezione di assorbimento mantenendo un'efficienza di cattura pari al 90 %. È stato necessario effettuare un'analisi separata per le quattro concentrazioni di ammoniaca analizzate in virtù dei differenti andamenti dell'efficienza di cattura al variare della frazione di ricircolo in testa alla colonna di assorbimento (vedi Figura 3.9).

Adesso, per poter effettuare dei confronti, oltre a considerare le perdite di ammoniaca e il fattore stechiometrico si devono necessariamente valutare anche le portate massiche di liquido circolante nell'impianto. Infatti, minore è la concentrazione di ammoniaca all'interno della soluzione *LEAN*, maggiore sarà la quantità d'acqua presente nell'impianto; maggiore è il valore del fattore stechiometrico e maggiore sarà la quantità di ammoniaca circolante nell'impianto. Di seguito vengono riportati tutti i risultati fin qui ottenuti omettendo quei casi in cui non era possibile catturare il 90 % dell'anidride carbonica con alcuna frazione di ricircolo in testa alla colonna di assorbimento.

Tabella 3.8 - Risultati per le quattro concentrazioni analizzate

<i>Conc. NH₃</i>	5 %				10%			15%		20%		
<i>K</i>	3,2	3,3	3,4	3,5	3,075	3,1	3,15	3,075	3,1	3,1	3,125	3,15
<i>NH₃ slip [ppmv]</i>	1048	808	759	746	1091	953	896	2077	6551	2667	7335	13089
<i>Fraz.ric. testa</i>	0	0,15	0,28	0,42	0,4	0,6	0,9	0,45	0	1	0,15	0
<i>Portata LEAN [kg/s]</i>	1671	1720	1768	1817	866	873	885	618	622	497	500	503

Confrontando i valori riportati nella Tabella 3.8 si può facilmente osservare che il caso migliore dal punto di vista delle fughe di ammoniaca sembra essere quello con concentrazione di ammoniaca pari al 5 % e fattore stechiometrico pari a 3,5. A tale coppia di valori corrisponde però una portata totale della soluzione *LEAN* pari a 1817 kg/s che è il valore più alto in assoluto tra le portate di *LEAN* riportate; quindi, esercire l'impianto con tale valore di portata di liquido circolante porterebbe ad un elevato consumo delle pompe e degli scambiatori di calore presenti nell'impianto¹². Al contrario, considerare i casi con concentrazione di NH₃ pari al 15 % e 20 %, porta ad avere portate circolanti molto basse ma livelli di emissioni d'ammoniaca nettamente superiori ai casi con concentrazione pari al 5 % e al 10 %. Ciò porterebbe ad un aumento dei consumi energetici della successiva sezione di lavaggio.

All'interno di tale capitolo si è cercato di descrivere in maniera generale la sezione di assorbimento senza fare riferimento a nessuno delle tre configurazioni analizzate nel presente elaborato. Adesso invece si vuole esplicitare come verranno realizzate le singole configurazioni.

- *Configurazione 1* → Come suggerito dalla Figura 1.3 verranno utilizzati 5 piatti con il ricircolo tutto nel piatto centrale della colonna (terzo piatto). La soluzione *LEAN* verrà introdotta in testa alla colonna come pure un flusso, composto principalmente da acqua e da NH₃ sottratta al flusso gassoso, proveniente dalla sezione di lavaggio soprastante.
- *Configurazione 2* → Come suggerito dalla Figura 1.4 verranno utilizzati 5 piatti con il ricircolo tutto in testa alla colonna. La soluzione *LEAN* verrà introdotta nel piatto di fondo della colonna mentre non è presente il reintegro d'acqua dalla sezione di lavaggio.
- *Configurazione 3* → Verranno utilizzati 5 piatti con frazione di ricircolo differente in testa alla colonna *ABS* in funzione della concentrazione di ammoniaca e del fattore stechiometrico. La soluzione *LEAN* verrà introdotta in testa alla colonna come pure un flusso, composto principalmente da acqua e dell'ammoniaca recuperata dal flusso gassoso, proveniente dalla sezione di lavaggio soprastante.

¹² Con portate di liquido elevate aumenta la richiesta termica per il refrigeramento ed aumentano i consumi del Chilling Plant sul consumo totale dell'impianto di cattura.

4. SEZIONE DI RIGENERAZIONE E SEZIONE DI COMPRESSIONE

Obiettivo del seguente capitolo è quello di valutare contestualmente le prestazioni della sezione di rigenerazione e della sezione di compressione. È stato necessario valutare le prestazioni di tali due sezioni dell'impianto insieme poiché, per poter effettuare delle considerazioni globali, è necessario valutare sia l'impatto energetico che la rigenerazione ha sulla turbina a vapore¹³ e sia l'impatto energetico che la compressione stessa sull'impianto di cattura. Per essere maggiormente esaustivi è utile fare un esempio pratico: se si avessero due livelli di pressione di rigenerazione (20 bar e 40 bar) a cui corrispondono due diversi livelli di temperatura di rigenerazione (rispettivamente 120°C e 130°C) per cui si cattura il 90 % della CO₂, non si potrebbe scegliere quale insieme di parametri utilizzare guardando unicamente la rigenerazione perché si dovrebbe valutare assieme alla rigenerazione i costi sostenuti dalla successiva sezione di compressione e scegliere l'insieme dei parametri che consente di avere il minimo consumo energetico totale. C'è da puntualizzare il fatto che tra la sezione di rigenerazione e la sezione di compressione vi è una ulteriore sezione di lavaggio per ridurre le fughe di ammoniaca. Pur essendo presente, in tale capitolo non verrà considerata tale sezione di lavaggio in quanto essa verrà trattata approfonditamente nel capitolo 5.

¹³ Essendo il processo di rigenerazione "Reboiling" sarà necessario spillare una opportuna portata di vapore con determinate condizioni termodinamiche per fornire la potenza termica necessaria per la rigenerazione della soluzione *RICH*.

4.1 Sezione di rigenerazione

Lo schema d'impianto della sezione di rigenerazione viene riportato in Figura 4.1. La soluzione *RICH*, composta principalmente da sali contenenti la CO_2 catturata nella sezione di cattura, viene inizialmente pompata fino alla pressione di rigenerazione che sarà il primo parametro di progetto della seguente sezione. Successivamente, essa viene riscaldata all'interno di un recuperatore di calore *RCP* dove in controcorrente scorre la soluzione *LEAN* calda proveniente dal reboiler *RB*. Tale riscaldamento della soluzione da rigenerare serve per sciogliere la maggior parte dei sali e ridurre quindi la richiesta termica della colonna di rigenerazione. All'interno del ribollitore *RB*, un'opportuna portata di vapore, proveniente dal corpo di bassa pressione della turbina a vapore, viene introdotta con l'obiettivo di mantenere all'interno della colonna una temperatura pari alla temperatura di rigenerazione che rappresenta il secondo parametro di progetto della seguente sezione. Una volta riscaldata, la soluzione *RICH* entra nella colonna di rigenerazione *RGN*, composta da un certo numero di piatti ideali; tale numero di piatti rappresenta il terzo ed ultimo parametro di progetto della seguente sezione.

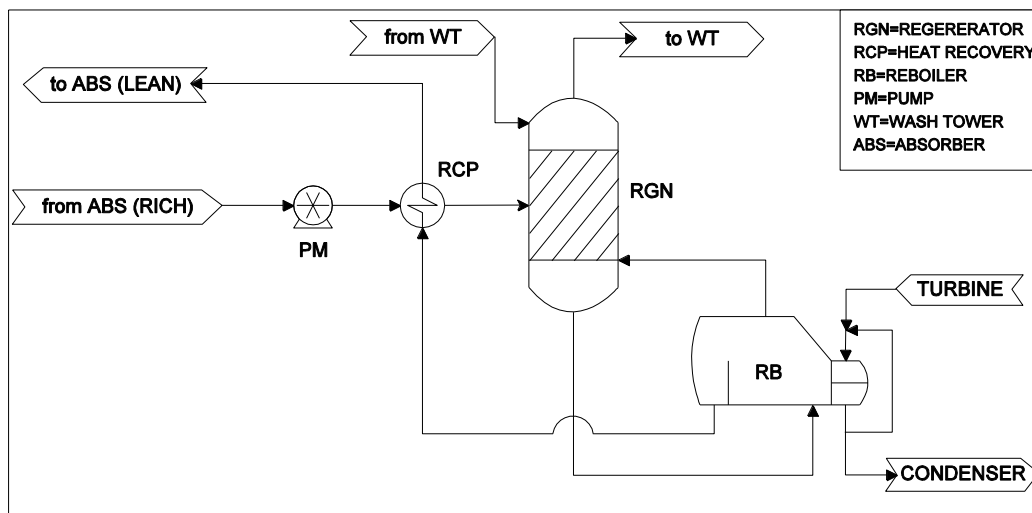


Figura 4.1 - Schema d'impianto della sezione di rigenerazione

Va inoltre precisato che in testa alla colonna *RGN* vi è un'ulteriore ingresso chiamato *from WT* composto principalmente da acqua, necessaria per mantenere il bilancio idrico all'interno della colonna stessa, e dall'ammoniaca recuperata nella successiva sezione di lavaggio. Infine il flusso *to WT* uscente dalla testa della colonna di rigenerazione, composto principalmente da CO₂ rigenerata e da una piccola quantità di ammoniaca ed acqua, viene inviato alla successiva sezione di lavaggio per limitare le emissioni di quest'ultima. Come illustrato precedentemente, i parametri di progetto della seguente sezione sono:

- numero di piatti ideali presenti nella colonna di rigenerazione;
- pressione di rigenerazione;
- temperatura di rigenerazione.

Le prestazioni della colonna di rigenerazione sono state massimizzate valutando:

- perdite di ammoniaca della sezione di rigenerazione;
- Heat Duty specifico (HD_{spec}) definito come il rapporto tra la potenza termica necessaria al reboiler *RB* espressa in MW_{th} e la portata di anidride carbonica rigenerata espressa in kg/s

$$HD_{spec} = \frac{HD}{\dot{m}_{CO_2-Rigenerata}} \left[\frac{MJ}{kg_{CO_2}} \right]$$

- Efficienza di rigenerazione della CO₂¹⁴

A parità di CO₂ rigenerata, bassi valori di HD_{spec} indicano un basso consumo di energia per la rigenerazione. Quindi minimizzare tale valore è di vitale importanza per ridurre la spesa energetica dell'impianto di cattura e ridurre quindi la quantità e la qualità del vapore da spillare dal corpo di bassa pressione della turbina. Infatti, come pubblicato dalla Alstom [5], uno dei vantaggi del sistema CAP è quello di avere una bassa richiesta energetica necessaria per far avvenire le reazioni di rigenerazione rispetto al sistema MEA.

¹⁴ L'efficienza di rigenerazione della CO₂ è definita come il rapporto tra la quantità di CO₂ entrante nella sezione di assorbimento e la quantità di CO₂ presente nel flusso "*to WT*" uscente dalla colonna di rigenerazione.

È necessario ricordare che la composizione e le proprietà termodinamiche della soluzione *RICH* da rigenerare sono state mantenute invariate durante tutte le prove effettuate e sono state ricavate dal flusso *to RGN(RICH)* dello schema d'impianto della sezione di assorbimento in Figura 3.1. Infine va precisato che sul lato freddo del recuperatore di calore *RCP* è stata prevista una differenza di temperatura minima pari a 5 °C.

4.1.1 Variazione del numero di piatti ideali

Come è stato precedentemente fatto per la sezione di assorbimento, anche nella sezione di rigenerazione la prima questione che ci si è posti riguarda il numero di piatti da utilizzare all'interno della colonna *RGN*. L'intento di tale analisi parametrica è stato sia quello di capire quanti piatti ideali adoperare e sia quello di capire in quale punto fosse conveniente inserire il flusso da rigenerare.

In tutte le prove effettuate in tale paragrafo, la pressione e la temperatura di rigenerazione sono state mantenute costanti in modo da poter confrontare in maniera congrua i risultati ottenuti. I valori utilizzati per tali due parametri sono rispettivamente 30 bar e 120 °C. I valori di efficienza di rigenerazione della CO_2 che si otterranno sono leggermente più bassi rispetto al valore di progetto pari al 90 % che si vuole ottenere, ma adesso l'unico obiettivo che ci si è posti è capire quanti piatti ideali utilizzare ed in quale punto della colonna inserire la soluzione da rigenerare. Nel prossimo paragrafo si ottimizzeranno sia i valori di pressione che di temperature di rigenerazione affinché l'efficienza di rigenerazione della CO_2 sia pari al 90 % come è stato fatto nella sezione di assorbimento.

Sono state effettuate prove con 3-5-7 piatti di rigenerazione dove, per ognuno dei casi, è stato variato l'ingresso del flusso da rigenerare. La numerazione dei piatti all'interno della colonna è stata effettuata, convenzionalmente, dall'alto verso il basso. Di seguito vengono riportati i risultati di tale analisi parametrica nella Tabella 4.1, Tabella 4.2 e Tabella 4.3.

Tabella 4.1 - Risultati con 3 piatti all'interno della colonna di rigenerazione

<i>Numero di piatti in RGN → 3</i>			
<i>Ingresso RICH</i>	Piatto 1	Piatto 2	Piatto 3
<i>Fughe di NH₃ [ppmv]</i>	2583	1597	22360
<i>Efficienza di rigenerazione [%]</i>	87,1	87,1	88,2
<i>Heat Duty [MW_{th}]</i>	157	157	164
<i>Heat Duty Specifico [MJ/kg_{CO2}]</i>	2,87	2,88	2,98

Tabella 4.2 - Risultati con 5 piatti all'interno della colonna di rigenerazione

<i>Numero di piatti in RGN → 5</i>					
<i>Ingresso RICH</i>	Piatto 1	Piatto 2	Piatto 3	Piatto 4	Piatto 5
<i>Fughe di NH₃ [ppmv]</i>	2579	1414	1086	1116	22349
<i>Efficienza di rigenerazione [%]</i>	87,1	87,1	87,1	87,1	88,2
<i>Heat Duty [MW_{th}]</i>	157	157	157	157	164
<i>Heat Duty Specifico [MJ/kg_{CO2}]</i>	2,87	2,87	2,87	2,88	2,98

Tabella 4.3 - Risultati con 7 piatti all'interno della colonna di rigenerazione

<i>Numero di piatti in RGN → 7</i>							
<i>Ingresso RICH</i>	Piatto 1	Piatto 2	Piatto 3	Piatto 4	Piatto 5	Piatto 6	Piatto 7
<i>Fughe di NH₃ [ppmv]</i>	2579	1414	1082	1046	1142	1174	22349
<i>Efficienza di rigenerazione [%]</i>	87,1	87,1	87,1	87,1	87,1	87,1	88,2
<i>Heat Duty [MW_{th}]</i>	157	157	157	157	157	157	164
<i>Heat Duty Specifico [MJ/kg_{CO2}]</i>	2,87	2,87	2,87	2,88	2,88	2,88	2,98

Una prima riflessione, che riguarda tutti i casi analizzati, è che inserire la soluzione *RICH* da rigenerare nel piatto di fondo della colonna è energeticamente poco conveniente poiché tale configurazione porta ad avere il maggiore valore di HD_{spec} . Infatti inserendo tale flusso nei piatti soprastanti l'ultimo si dà già la possibilità alla CO_2 presente in esso di rigenerarsi passando dalla fase liquida alla fase gassosa. Di conseguenza, la quantità di liquido che arriva nel fondo della colonna si riduce, facendo quindi diminuire il calore da dover fornire alla soluzione da rigenerare. Inoltre, inserendo il flusso da rigenerare in basso, le fughe di ammoniaca nella sezione di rigenerazione aumentano e ciò va limitato per ridurre l'onere della sezione di lavaggio successiva. Si può anche osservare che, a prescindere dal numero di piatti presenti nella colonna, la configurazione migliore in termini di minori perdite di ammoniaca è sempre quella che prevede l'ingresso della soluzione da rigenerare al centro della colonna *RGN*. Quindi l'insieme di possibili configurazioni si restringe a tre, una per ogni caso analizzato, sempre con ingresso centrale. Guardando l'ordine di grandezza delle perdite di ammoniaca, si può notare che la configurazione che prevede 3 piatti di rigenerazione è nettamente sfavorita rispetto alla configurazione con 5 e 7 piatti. Quindi l'attenzione adesso si sposta unicamente sulle configurazioni con 5 piatti e 7 piatti sempre con ingresso centrale della soluzione *RICH*. Osservando l'Heat Duty specifico dei due suddetti casi si può osservare che la configurazione con 5 piatti presenta un Heat Duty specifico minore del caso con 7 piatti e quindi risulta più conveniente, in termini energetici, utilizzare 5 piatti con ingresso centrale.

4.1.2 Variazione della pressione e della temperatura di rigenerazione

Altri due parametri di fondamentale importanza nella sezione di rigenerazione sono la pressione e la temperatura di rigenerazione. Quindi, avendo scelto di adottare 5 piatti con ingresso centrale, adesso ci si pone l'obiettivo di individuare diverse coppie di tale due parametri di progetto in modo tale da rigenerare il 90 % della CO_2 . Sono state effettuate prove con i seguenti livelli di pressione : 5 bar, 10 bar, 20 bar, 30 bar, 40 bar, 50 bar. Le temperature utilizzate per ogni livello di pressione sono ovviamente differenti in quanto, a parità di efficienza di rigenerazione, aumentando la pressione è necessario aumentare la temperatura essendo il processo di rigenerazione endotermico e quindi favorito ad alte temperature e basse pressioni.

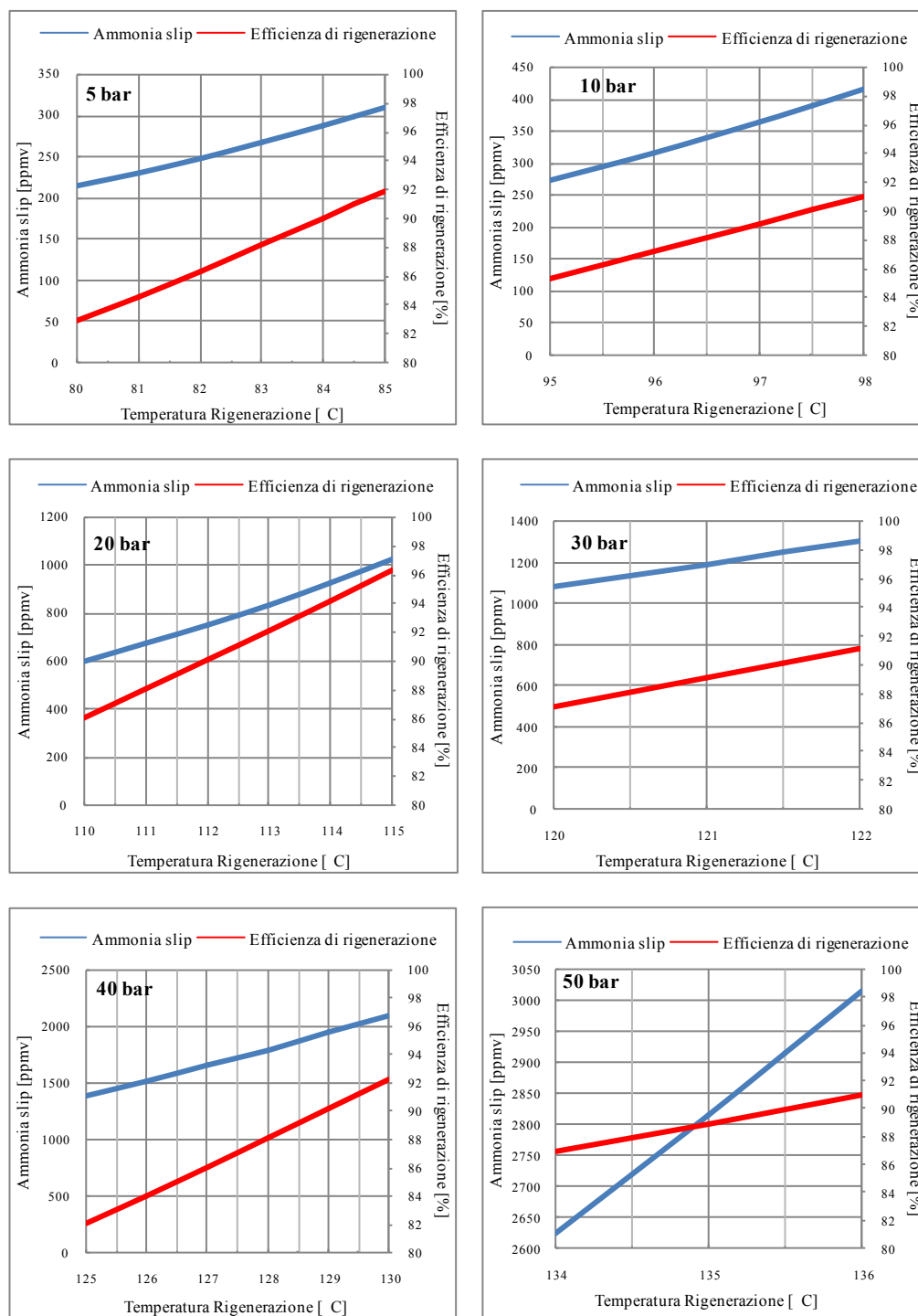


Figura 4.2 - Influenza della pressione e della temperatura di rigenerazione sull'efficienza di rigenerazione della CO₂ e sulle fughe di ammoniacca

Sono state effettuate diverse prove per ogni livello di pressione variando la temperatura finché non si raggiungeva un'efficienza di rigenerazione dell'anidride carbonica pari al 90 % (vedi Figura 4.2). I risultati, relativi unicamente ai casi con efficienze di rigenerazione pari al 90 %, vengono riportati nel dettaglio in Tabella 4.4.

Tabella 4.4 - Risultati ottenuti per ogni livello di pressione con efficienza di rigenerazione dell'anidride carbonica pari al 90 %

<i>Pressione Rigenerazione [bar]</i>	5	10	20	30	40	50
<i>Temperatura Rigenerazione [°C]</i>	84	97,5	112	121,5	129	135,5
<i>Fughe di NH₃ [ppmv]</i>	287	389	752	1251	1948	2915
<i>HD [MW_{th}]</i>	160	161	161	162	162	162
<i>HD_{specifico} [MJ/kgCO₂]</i>	2,84	2,85	2,86	2,86	2,87	2,88

Come di può evincere dai risultati riportati in Tabella 4.4, all'aumentare della pressione di rigenerazione, aumenta necessariamente la temperatura di rigenerazione e contestualmente aumenta anche l' HD_{spec} . Le fughe di ammoniaca aumentano anch'esse all'aumentare della pressione di rigenerazione e la spiegazione sta nel fatto che man mano che aumenta la pressione di rigenerazione, aumenta anche la temperatura di rigenerazione e quindi evapora sempre più ammoniaca che tende a lasciare la sezione di rigenerazione assieme alla CO₂ rigenerata. L'ordine di grandezza delle fughe di ammoniaca è nettamente inferiore rispetto alla sezione di assorbimento (vedi Tabella 3.8) e questo renderà sicuramente più agevole il recupero dell'ammoniaca nella successiva sezione di lavaggio con acqua.

4.1.3 Modello per il calcolo della potenza elettrica persa della turbina a vapore

L'effetto dell'estrazione del vapore sulla produzione di energia elettrica viene valutato a partire da una tipica curva di espansione relativa ad una turbina di bassa pressione [17]. La curva viene considerata un segmento rettilineo che unisce l'ingresso e l'uscita della turbina su un diagramma entalpia-entropia (Figura 4.3). La pressione di estrazione del vapore lungo la suddetta curva viene determinata dalla temperatura di rigenerazione ammettendo una differenza di temperatura minima nel ribollitore (Vedi *Allegato 2 – Parametri Generali*). Prima di entrare nel ribollitore, il vapore viene attemperato con parte dell'acqua liquida in uscita dal ribollitore stesso. La portata massica di vapore che deve essere estratta è definita dal bilancio energetico sul ribollitore per una determinata quantità calore richiesto per la rigenerazione della soluzione *RICH*. La perdita elettrica causata dall'estrazione del vapore viene valutata come la potenza che la turbina avrebbe generato con il vapore estratto dal punto di estrazione al punto di uscita, assumendo che la curva di espansione non cambi. L'integrazione della condensa uscente dal reboiler, come ad esempio nel degasatore o nella linea di pre-riscaldamento dell'acqua, non viene considerata in tale trattazione. La condensa viene invece inviata al condensatore dell'impianto di potenza. I calcoli sono stati effettuati mediante l'utilizzo del programma commerciale REFPROP [18].

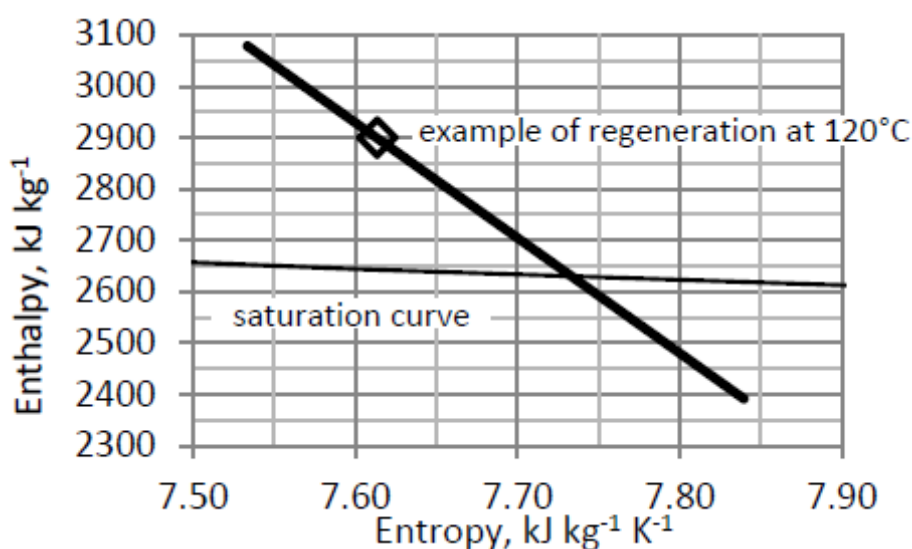


Figura 4.3 - Curva di espansione, nel diagramma entalpia-entropia, della turbina di bassa pressione, da cui viene estratto il vapore. Il rombo mostra un esempio di temperatura con rigenerazione pari a 120 °C [17]

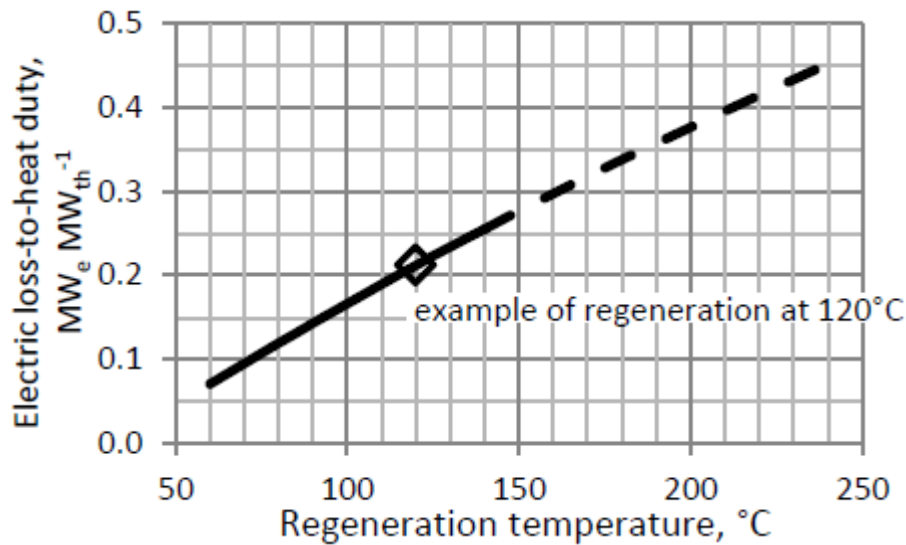


Figura 4.4 - Rapporto tra la perdita di potenza elettrica e la potenza termica richiesta dal reboiler in funzione della temperatura di rigenerazione. Il rombo mostra un esempio con temperatura di rigenerazione pari a 120 °C [17]

La Figura 4.4 mostra l'andamento del rapporto tra la perdita di potenza elettrica e la potenza termica richiesta per la rigenerazione in funzione della temperatura di rigenerazione. Naturalmente, man mano che aumenta la temperatura di rigenerazione, aumenta anche la perdita di potenza elettrica. La parte finale di tale curva è stata volutamente tratteggiata perché rappresenta un'estrapolazione dell'andamento in quando, per temperature superiori a 140°C, il valore calcolato di pressione d'estrazione del vapore supera il valore fissato di pressione in ingresso al crossover pari a 4,5 bar.

Detto C_{LOSS} il rapporto rappresentato sulle ordinate della Figura 4.4 espresso in MW_{el}/MW_{th} , detta T_{rig} la temperatura di rigenerazione espressa in °C, la curva che meglio approssima l'andamento riportato in Figura 4.4 è una parabola avente la seguente equazione (Eq. 4.1):

$$C_{LOSS} = -1,853 \cdot 10^{-6} * T_{rig}^2 + 2,6797 \cdot 10^{-3} * T_{rig} - 0,083047 \quad \text{Eq. 4.1}$$

Utilizzando la precedente relazione per il calcolo del coefficiente C_{LOSS} e detto HD il calore richiesto per la rigenerazione espresso in MW_{th} , adesso è possibile calcolare la potenza elettrica persa $P_{el,persa}$ [MW_{el}] mediante la Eq. 4.2:

$$P_{el,persa} = C_{LOSS} \cdot HD \quad \text{Eq. 4.2}$$

4.1.4 Calcolo della perdita di potenza elettrica della turbina a vapore per ogni livello di pressione di rigenerazione

Illustrato il modello utilizzato per valutare la potenza elettrica persa dalla turbina a vapore, è possibile adesso ricavare i risultati per ogni livello di pressione che verranno riportati in Tabella 4.5. Va inoltre precisato che, oltre ai consumi relativi alla potenza persa dalla turbina a vapore, nella suddetta tabella verrà riportato anche il consumo della pompa *PM*, seppure esiguo, presente nello schema della sezione di rigenerazione riportato nella Figura 4.1. È stato necessario considerare anche tale componente perché rappresenta una ulteriore voce di consumo energetico della sezione di rigenerazione.

Tabella 4.5 - Potenza persa della turbina a vapore e dalla pompa *PM* per ogni livello di pressione di rigenerazione

<i>Pressione RGN</i>	<i>bar</i>	5	10	20	30	40	50
<i>Temperatura RGN</i>	<i>°C</i>	84	97,5	112	121,5	129	135,5
<i>Potenza persa turbina</i>	<i>MW_{el}</i>	25,26	37,21	57,62	77,99	99,60	123,26
<i>Potenza pompa PM</i>	<i>MW_{el}</i>	0,41	0,92	1,94	2,96	3,98	5,00
<i>TOTALE</i>	<i>MW_{el}</i>	25,67	38,12	59,56	80,95	103,57	128,26

Come ci si poteva a priori aspettare, nonostante la potenza termica fosse costante al variare della pressione di rigenerazione (vedi Tabella 4.4), la potenza elettrica persa dalla turbina a vapore aumenta in quanto aumentando la temperatura di rigenerazione, aumenta anche la conseguente temperatura di spillamento del vapore con un maggior $\Delta h_{\text{espansione}}$ perso in turbina. In sostanza, all'aumentare della pressione di rigenerazione, aumenta la qualità del vapore da spillare e quindi aumenta la potenza persa dalla turbina a vapore.

4.2 Sezione di compressione

Oltre alla sezione di rigenerazione, nel seguente capitolo verrà illustrata brevemente la sezione di compressione (vedi Figura 4.5). Essa è composta da un primo air cooler *AC1* che ha il compito di portare il flusso di CO_2 , proveniente dalla precedente sezione di lavaggio, fino a 25 °C. Successivamente due compressori *CM1* e *CM2*, interrefrigerati rispettivamente mediante due air coolers *AC2* e *AC3*, portano il flusso di CO_2 fino alla pressione di 80 bar. Tra i due compressori è presente uno spurgo *WK* di tutta l'acqua, necessario per evitare fenomeni corrosivi dell'acqua nelle condotte di trasporto della CO_2 ¹⁵. Successivamente, una volta che la CO_2 è stata compressa e liquefatta, viene pompata mediante la pompa *PM* fino alla pressione di 110 bar che rappresenta la pressione di iniezione usuale nelle condotte di trasporto dell'anidride carbonica liquida.

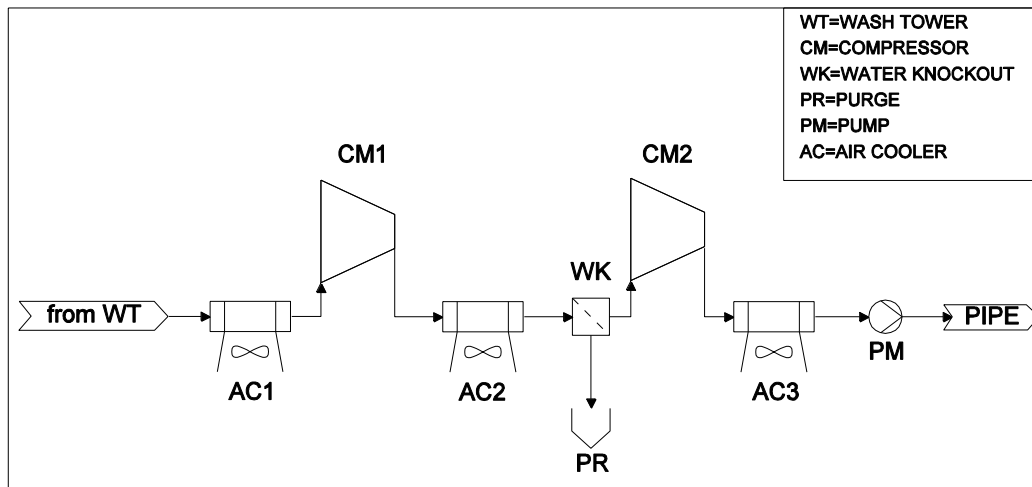


Figura 4.5 - Sezione di compressione

¹⁵ Eliminando l'acqua si evita la formazione di acido carbonico altamente corrosivo.

4.2.1 Calcolo del consumo della sezione di compressione per ogni livello di pressione di rigenerazione

Considerando i medesimi casi analizzati in Tabella 4.5, i relativi consumi della sezione di compressione vengono riportati nella Tabella 4.6. Come era lecito aspettarsi, man mano che aumenta la pressione di rigenerazione diminuisce il costo della relativa sezione di compressione.

Tabella 4.6 - Consumi della sezione di compressione

<i>Pressione RGN</i>	<i>bar</i>	5	10	20	30	40	50
<i>Temperatura RGN</i>	<i>°C</i>	84	97,5	112	121,5	129	135,5
<i>Consumo compressione</i>	<i>MW_{el}</i>	12,75	9,02	5,59	3,77	2,57	1,72

4.3 Considerazioni

Per poter capire quale sia il peso che hanno la potenza persa dalla turbina a vapore (comprensiva della potenza elettrica richiesta dalla pompa *PM* presente nella sezione di rigenerazione in Figura 4.1) e la potenza necessaria per la compressione sul consumo globale dell'impianto di cattura della CO₂, è utile analizzare la Tabella 4.7.

Tabella 4.7 - Risultati globali comprensivi della sezione di compressione e rigenerazione

<i>Pressione RGN</i>	<i>bar</i>	5	10	20	30	40	50
<i>Temperatura RGN</i>	<i>°C</i>	84	97,5	112	121,5	129	135,5
<i>Turbina & PM</i>	<i>MW_{el}</i>	25,67	38,12	59,56	80,95	103,57	128,26
<i>Consumo compressione</i>	<i>MW_{el}</i>	12,75	9,02	5,59	3,77	2,57	1,72
<i>TOTALE</i>	<i>MW_{el}</i>	38,42	47,14	65,14	84,72	106,15	129,98

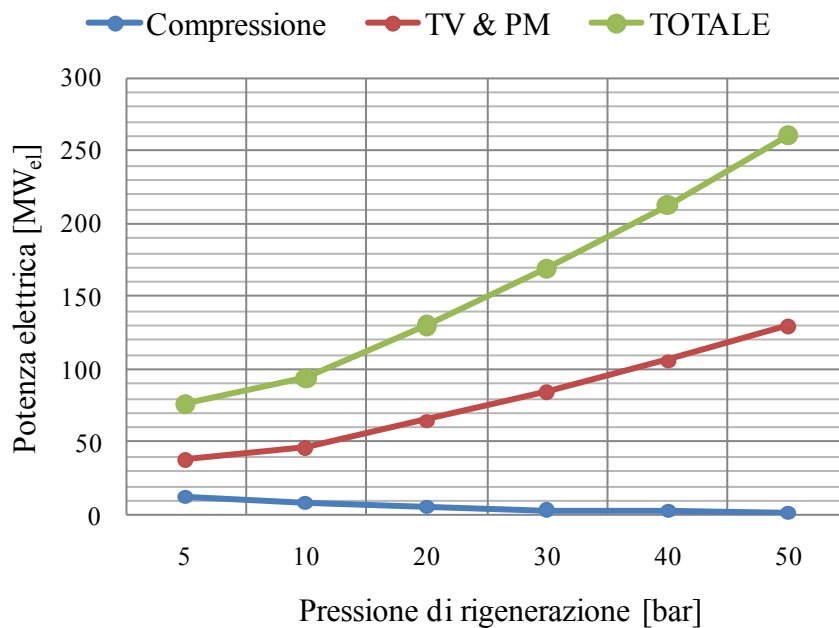


Figura 4.6 - Risultati globali per la sezione di compressione e rigenerazione

In Figura 4.6 vengono riportati gli andamenti relativi al consumo della sezione di compressione, della turbina a vapore comprensiva della pompa *PM*, e i consumi totali calcolati come la somma delle precedenti voci di consumo elencate. Dall'andamento riscontrato nei consumi totali di potenza elettrica, si osserva che è conveniente operare a basse pressioni di rigenerazione in quanto la somma totale dei consumi di potenza elettrica aumenta all'aumentare della pressione di rigenerazione e quindi si avrebbe un andamento crescente dello SPECCA¹⁶ all'aumentare della pressioni. Tale andamento è giustificato dal fatto che il consumo della sezione di compressione diminuisce meno di quanto non aumenti la potenza persa dalla turbina a vapore. Tale risultato è in contrasto con quanto affermato in precedenti pubblicazioni [6] ed il motivo probabilmente sta nel fatto che nel presente elaborato è stato utilizzato un modello termodinamico

¹⁶ Specific Primary Energy Consumption for CO₂ Avoided [25]

differente dal modello termodinamico adoperato nella pubblicazione precedentemente citata¹⁷.

Adesso è possibile definire come verranno realizzate le sezioni di compressione e di rigenerazione per le tre diverse configurazioni analizzate.

- *Configurazione 1* → Verranno utilizzati 5 piatti all'interno della colonna di rigenerazione con ingresso della soluzione *RICH* nel piatto centrale (terzo piatto). La sezione di compressione è identica a quella descritta nel dettaglio in Figura 4.5.
- *Configurazione 2* → Verranno utilizzati 5 piatti all'interno della colonna di rigenerazione con ingresso della soluzione *RICH* anch'esso centrale (terzo piatto). In aggiunta ci sarà un flusso gassoso composto principalmente da ammoniaca, proveniente dalla sezione di strippaggio della stessa presente in testa alla sezione di assorbimento (vedi Figura 1.4 e capitolo 5), che verrà introdotto nel fondo della colonna di rigenerazione. La sezione di compressione è identica a quella descritta nel dettaglio in Figura 4.5.
- *Configurazione 3* → La rigenerazione verrà suddivisa su due livelli di pressione, uno di bassa ed uno di alta pressione (Figura 4.7). Ogni colonna di rigenerazione sarà composta da 5 piatti ideali con ingresso nel piatto centrale. Tra le due colonne di rigenerazione è presente una seconda pompa *PM2* che porta la pressione del flusso da rigenerare dalla pressione della prima colonna alla pressione della seconda colonna e successivamente è presente un ulteriore recuperatore di calore in controcorrente *RCP2* con le stesse caratteristiche descritte per *RCP1*. La soluzione *LEAN* uscente da *RB2* andrà a scaldare la soluzione *LEAN* uscente da *RB1* e successivamente, previa laminazione¹⁸ fino alla pressione della prima colonna di rigenerazione, andrà a scaldare la soluzione *RICH* entrante nella prima colonna di rigenerazione. L'onere della rigenerazione sarà suddiviso in parti uguali sulle due colonne di rigenerazione, ovvero sarà rigenerata per ogni singola colonna il 45% dell'anidride carbonica.

¹⁷ Nella pubblicazione [6] il modello termodinamico adoperato è l'NRTL (Non Random Two Liquid).

¹⁸ Tale laminazione è necessaria per avere la stessa pressione nei due flussi che scambiano calore nel recuperatore *RCP1*. In tale maniera è possibile utilizzare uno scambiatore a piastre.

Per poter scegliere le due pressioni di rigenerazione si è ragionato nella seguente maniera: fissata una pressione media di rigenerazione, si sono ricavati i due valori di pressione in modo tale che la media aritmetica sia proprio il valore medio precedentemente scelto ed in più il rapporto di compressione sia il medesimo sui due compressori. Detta P_1 la pressione della prima colonna di rigenerazione, P_2 la pressione di rigenerazione della seconda colonna, P_3 il valore di pressione desiderato alla fine della compressione (80 bar nel nostro caso), P_M il valore medio di pressione di rigenerazione scelto, β_1 il rapporto di compressione del primo compressore $CM1$, β_2 il rapporto di compressione del secondo compressore $CM2$, si ottiene che il sistema di equazioni (Eq. 4.3 e Eq. 4.4) da risolvere è :

$$\beta_1 = \frac{P_2}{P_1} = \beta_2 = \frac{P_3}{P_2} \quad \text{Eq. 4.3}$$

$$P_M = \frac{P_1 + P_2}{2} \quad \text{Eq. 4.4}$$

Fissata la pressione di rigenerazione media P_M , il sistema di equazione Eq. 4.3 e Eq. 4.4 ci fornisce i valori di P_1 e P_2 da assegnare ad ogni singola colonna. Naturalmente la temperatura operativa di ogni singola colonna, che dovrà rigenerare solo il 45 % della CO_2 , sarà inferiore alla temperatura operativa che si avrebbe se l'efficienza di rigenerazione della CO_2 per ogni singola colonna fosse 90 %. In tale maniera si vuole ridurre il consumo energetico relativo alla potenza persa dalla turbina a vapore. La sezione di compressione della terza configurazione viene riportata in Figura 4.8. Fissato il rapporto di compressione identico per i due compressori, per poter utilizzare due compressori che lavorino in similitudine, bisogna garantire che questi abbiano lo stesso numero di giri ridotto e la stessa portata ridotta, ovvero è necessario garantire che abbiano lo stesso punto di funzionamento nel piano β - m_R .

Detta m_{R1} la portata ridotta del compressore *CM1*, m_{R2} la portata ridotta del compressore *CM2*, trascurando la variazione di γ ¹⁹ e della massa molecolare del flusso di CO₂ da comprimere, si ottiene:

$$\dot{m}_{R1} \propto \frac{\dot{m}_1 \cdot \sqrt{T_1}}{P_1 \cdot S_{C1}} = \dot{m}_{R2} \propto \frac{\dot{m}_2 \cdot \sqrt{T_2}}{P_2 \cdot S_{C2}} \quad \text{Eq. 4.5}$$

$$N_{R1} \propto \frac{N_1 \cdot D_1}{\sqrt{T_1}} = N_{R2} \propto \frac{N_2 \cdot D_2}{\sqrt{T_2}} \quad \text{Eq. 4.6}$$

Essendo uguale la temperatura di ingresso²⁰ ($T_1=T_2$) del flusso di CO₂ da comprimere per entrambi i compressori, cambiando il numero di giri reale in modo tale che il numero di giri ridotto sia il medesimo per entrambe le turbomacchine ed avendo assunto, per ipotesi di progetto, uguale anche il rapporto di compressione, si ha che i due compressori lavorano necessariamente nello stesso punto di funzionamento e quindi con la stessa portata ridotta. Inoltre la portata massica elaborata dal secondo compressore è esattamente il doppio della portata elaborata dal primo compressore. Rielaborando la Eq. 4.5 e Eq. 4.6 con tali assunzioni si ottiene che il rapporto tra le sezioni di ingresso dei compressori e il rapporto tra i numeri di giri dei due compressori sarà pari a:

$$\frac{S_{C2}}{S_{C1}} = \frac{2}{\beta} \quad \text{Eq. 4.7}$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \sqrt{\frac{\beta}{2}} \quad \text{Eq. 4.8}$$

¹⁹ Gamma, $\gamma = \frac{c_P}{c_V}$, è il rapporto tra i calori specifici a pressione costante e a volume costante.

²⁰ Le temperature di ingresso dei flussi da comprimere sono le medesime perché, per ognuno dei due flussi di CO₂, è presente un air cooler che raffredda fino a 25°C il flusso di CO₂ da comprimere.

Se, per esempio, si dovesse operare con una pressione media di rigenerazione pari a 30 bar, si avrebbe che le due pressioni di rigenerazione di alta e bassa pressione sono rispettivamente 20 bar e 40bar. Il rapporto di compressione in tale caso vale 2 per entrambi i compressori e quindi il rapporto tra le sezioni in ingresso ed il rapporto tra i numeri di giri delle due turbomacchine è pari ad 1, ovvero i due compressori in tale caso particolare sono identici e girano alla stessa velocità di rotazione e possono quindi essere calettati sullo stesso albero. Se la pressione media fosse stata 20 bar, si avrebbe avuto, facendo un ragionamento analogo, un rapporto tra le sezioni in ingresso pari a 0,73 ovvero il secondo compressore più piccolo del primo con una sezione di ingresso avente area pari al 73 % dell'area di ingresso del primo compressore, ed un rapporto tra i numeri di giri pari a 1.17, ovvero con velocità di rotazione del secondo compressore maggiore della velocità di rotazione del primo compressore.

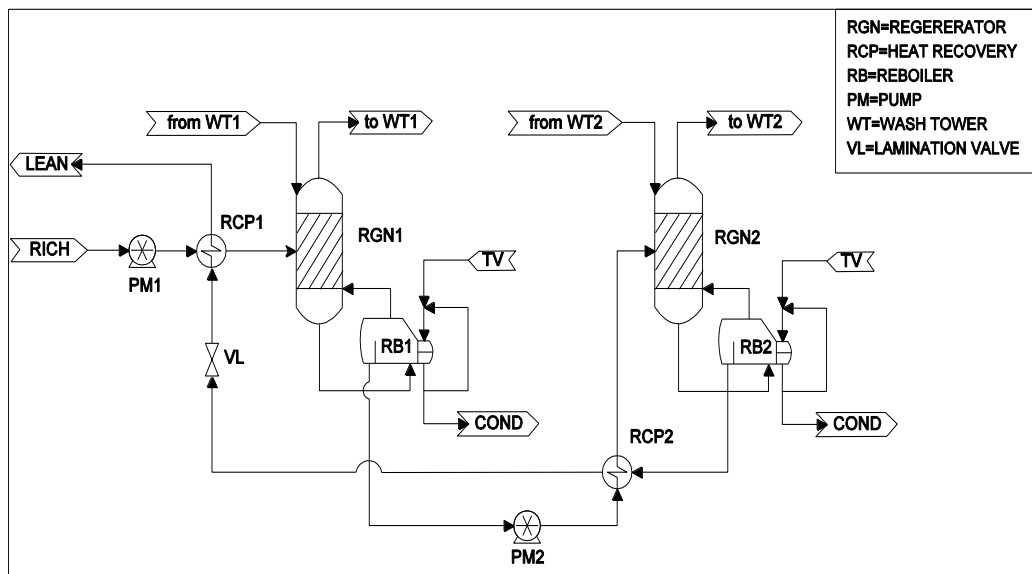


Figura 4.7 - Sezione di rigenerazione della terza configurazione

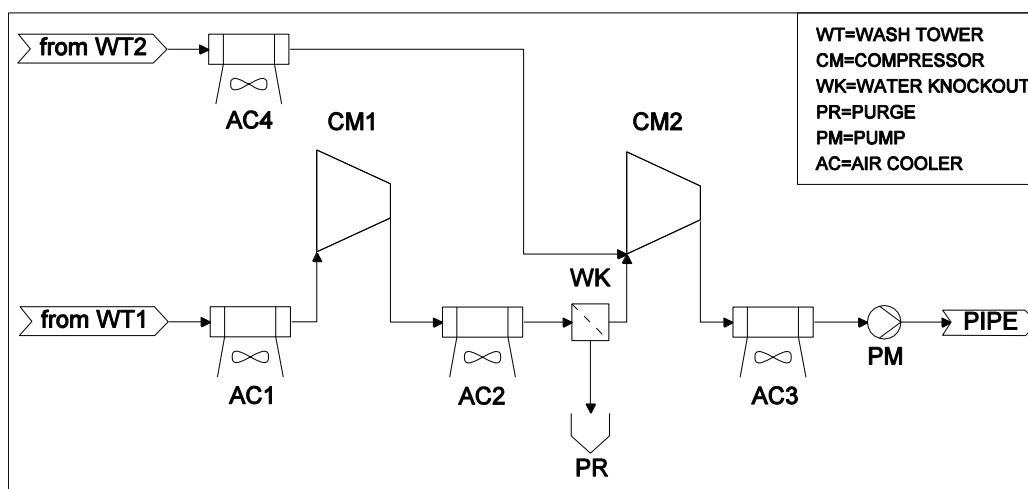


Figura 4.8 - Sezione di compressione della terza configurazione

Va infine precisato che tali considerazioni effettuate sulle turbomacchine sono approssimate perché non tengono conto anche della similitudine cinematica. Essendo tale elaborato di tesi incentrato più sull'aspetto impiantistico del solo apparato di cattura della CO₂, si è scelto di semplificare tale trattazione. La valutazione della completa similitudine dei due compressori sarà quindi oggetto di futuri lavori riguardanti tale tecnologia di cattura dell'anidride carbonica.

5. ABBATTIMENTO FUGHE DI AMMONIACA E RAFFREDDAMENTO GAS COMBUSTI

Altre due importanti sezioni dell'impianto di cattura dell'anidride carbonica analizzato nel presente lavoro di tesi sono la sezione di raffreddamento dei gas combusti provenienti dell'FGD²¹ dell'impianto di potenza e la sezione di abbattimento delle fughe di ammoniaca.

Nella sezione di raffreddamento dei gas si dovranno raffreddare i gas dalla temperatura di 50 °C, classica temperatura di uscita dei gas combusti da un FGD, alla temperatura di 7 °C. Tale valore di temperatura è stato scelto perché rappresenta un giusto compromesso tra il costo per il raffreddamento dei gas combusti e l'aumento dell'efficienza di cattura della CO₂ dovuto all'ingresso di gas più freddi [6]. Tale sezione di raffreddamento dei gas combusti è necessaria in quanto il sistema CAP è efficiente soprattutto se esercito a basse temperature perché si migliora l'efficienza di cattura dell'anidride carbonica e si riducono le perdite di ammoniaca dell'impianto [5].

La sezione di abbattimento dell'ammoniaca, invece è necessaria in quanto i livelli di ammoniaca nei fumi che lasciano la sezione di assorbimento, come anche quelli che lasciano la sezione di rigenerazione, sono elevati rispetto ai limiti consentiti. Riguardo a questi ultimi non c'è una normativa di riferimento né a livello italiano né a livello europeo in merito in quanto tali tipi di impianti sono ancora in fase studio. Per poter capire quale limiti di emissioni adoperare si sono consultate diverse fonti [19] relative ai limiti di emissioni d'ammoniaca per SCR²² presenti in impianti a carbone. Il valore di riferimento utilizzato per la sezione di lavaggio dei fumi uscenti dalla sezione di assorbimento è 10[mg/Nm³]_{@6%O₂} sui fumi secchi, valore molto restrittivo per l'impianto analizzato nel presente elaborato. Nella realtà infatti ci si è spinti fino a limiti di ammoniaca pari a 100 [mg/Nm³]_{@6%O₂-secco}; per arrivare ad ottenere concentrazioni di NH₃ pari a 10[mg/Nm³]_{@6%O₂-secco} si è deciso di utilizzare acido solforico (H₂SO₄) come suggerito in diverse pubblicazioni [20] [6]. I lavaggi vengono effettuati con acqua fredda a 7°C è quindi si è deciso di

²¹ Flue Gas Desulfurization.

²² Selective Catalytic Reduction.

limitare il consumo di acqua spingendosi fino ad ottenere $100[\text{mg}/\text{Nm}^3]_{@6\%O_2\text{-secco}}$, invece che $10[\text{mg}/\text{Nm}^3]_{@6\%O_2\text{-secco}}$, per limitare il consumo del chiller presente nel loop esterno di refrigerazione dell'acqua. La sezione di lavaggio è presente anche in testa all'isola di rigenerazione per ridurre anche qui i livelli di ammoniaca consentiti prima che il flusso di CO_2 vada alla successiva sezione di compressione. Il valore di riferimento utilizzato per i limiti di ammoniaca nei fumi in uscita dalla sezione di rigenerazione è 5 ppmv [7].

5.1 Sezione di raffreddamento dei gas combusti

La sezione di raffreddamento dei gas combusti viene riportata in Figura 5.1. Essa è composta da tre contact coolers *CC1*, *CC2*, *CC3* con diminuzione graduale della temperatura da $50\text{ }^\circ\text{C}$ (from FGD) fino a $7\text{ }^\circ\text{C}$ (to ABS).

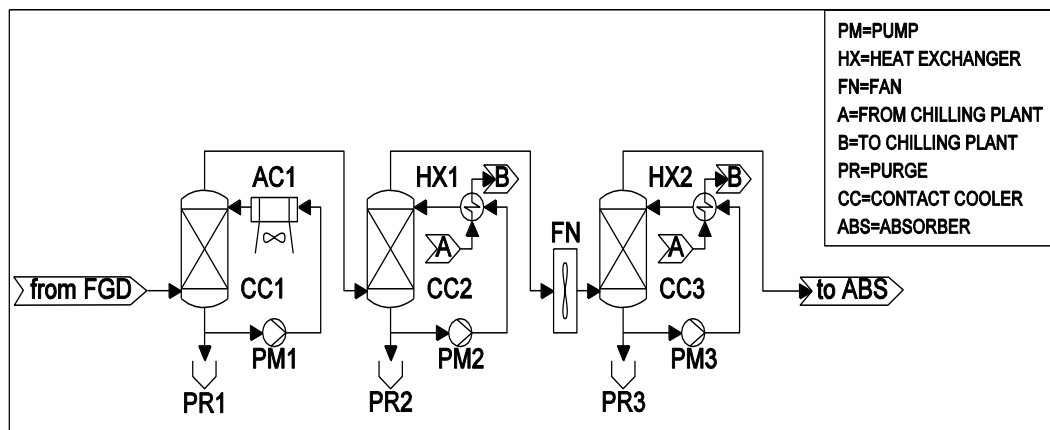


Figura 5.1 - Sezione di raffreddamento dei flow gas

Il primo contact cooler *CC1* raffredda i gas fino ad una temperatura di $27\text{ }^\circ\text{C}$ mediante acqua refrigerata in un circuito esterno con un air cooler *AC1*. Il secondo contact cooler *CC2* porta la temperatura dei gas fino a $7\text{ }^\circ\text{C}$ sempre mediante acqua refrigerata in un circuito esterno con un scambiatore di calore *HX1* refrigerato a sua volta dal fluido frigorifero *A* proveniente dal Chilling Plant. Un fan *FN* viene posizionato tra il secondo ed il terzo contact cooler con lo scopo di aumentare la pressione del flusso gassoso per vincere le perdite di carico nelle colonne della sezione di assorbimento e di lavaggio. La temperatura finale a valle del fan è pari a circa $13\text{ }^\circ\text{C}$ e quindi è necessario un ulteriore

contact cooler *CC3*, analogo al *CC2*, per riportare la temperatura fino al valore desiderato pari a 7 °C nel flusso *to ABS*. Essendo il flusso *from FGD* saturo d'acqua, all'interno di ogni loop di acqua refrigerante è presente un spurgo *PR* necessario per rimuovere l'umidità condensata durante il raffreddamento. Tale sezione appena descritta è la medesima per tutte e tre le configurazioni che verranno analizzate nel presente elaborato.

5.2 Sezione di rimozione dell'ammoniaca sulla sezione di assorbimento

La sezione di rimozione dell'ammoniaca dai fumi uscenti in testa alla sezione di assorbimento per le configurazioni 1 e 3 è la medesima (Figura 5.2) e prevede un circuito in cui i gas provenienti dalla sezione di assorbimento *from ABS* entrano in una colonna di lavaggio *WT1* dove vengono purificati dall'ammoniaca mediante una corrente di acqua circolante in un loop esterno. Tale portata d'acqua viene raffreddata fino alla temperatura di 7 °C mediante uno scambiatore di calore *HX*. Tale scambiatore viene a sua volta refrigerato dal fluido frigorifero *A* proveniente dal Chilling Plant

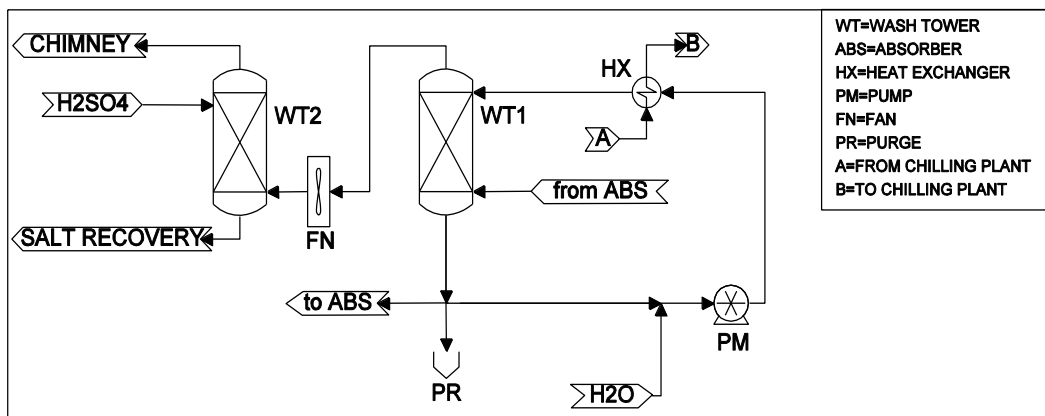


Figura 5.2 - Sezione di rimozione dell'ammoniaca in testa alla sezione di assorbimento

Dal flusso liquido uscenti dal basso della colonna *WT1*, contenente l'ammoniaca sottratta alla corrente *from ABS*, viene prelevata una certa quantità d'acqua che viene inviata alla colonna di assorbimento (*to ABS*); tale quantità d'acqua è necessaria per mantenere il bilancio idrico all'interno della colonna *ABS* e per riportare nella colonna *ABS* l'ammoniaca recuperata.

Successivamente è previsto una spurgo *PR* necessario per eliminare l'umidità condensata ed un reintegro di acqua *H2O* necessario per ristabilire la giusta portata d'acqua nel flusso liquido in ingresso in testa alla colonna *WT1*. Infine una pompa *PM*, operante con un ΔP pari ad 1 bar, incrementa la pressione dell'acqua sia per vincere le perdite di carico all'interno del circuito esterno e sia per facilitare la nebulizzazione dell'acqua stessa nella della colonna *WT1* in modo tale da aumentare la superficie di contatto gas-liquido e facilitare la separazione dell'ammoniaca dal resto dei gas.

In tale capitolo si è voluto effettuare un'analisi parametrica per valutare le potenzialità di lavaggio e di rimozione dell'ammoniaca con acqua. Nell'eventualità in cui non sia possibile raggiungere i limiti di emissioni illustrati precedentemente è stato previsto un successivo lavaggio acido mediante acido solforico (H_2SO_4) nella colonna *WT2*²³. Tra le due colonne è presente un fan *FN* che ha il compito di vincere le perdite di carico all'interno della colonna *WT2*. La reazione tra acido solforico ed ammoniaca porterà alla formazione di solfato d'ammonio sotto forma di sale date le basse temperature della colonna *WT2*. È presente quindi un sistema di recupero del solfato d'ammonio (*SALT RECOVERY*).

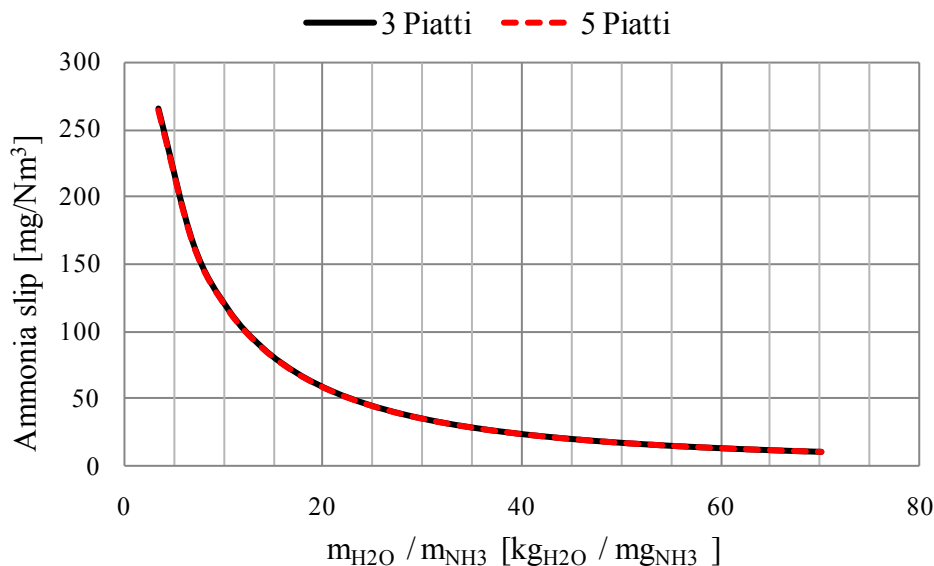


Figura 5.3 - Fughe di NH_3 vs portata H_2O lavaggio/portata NH_3 ingresso nella sezione di lavaggio

²³ Tale lavaggio acido non è stato esplicitamente trattato nel seguente elaborato.

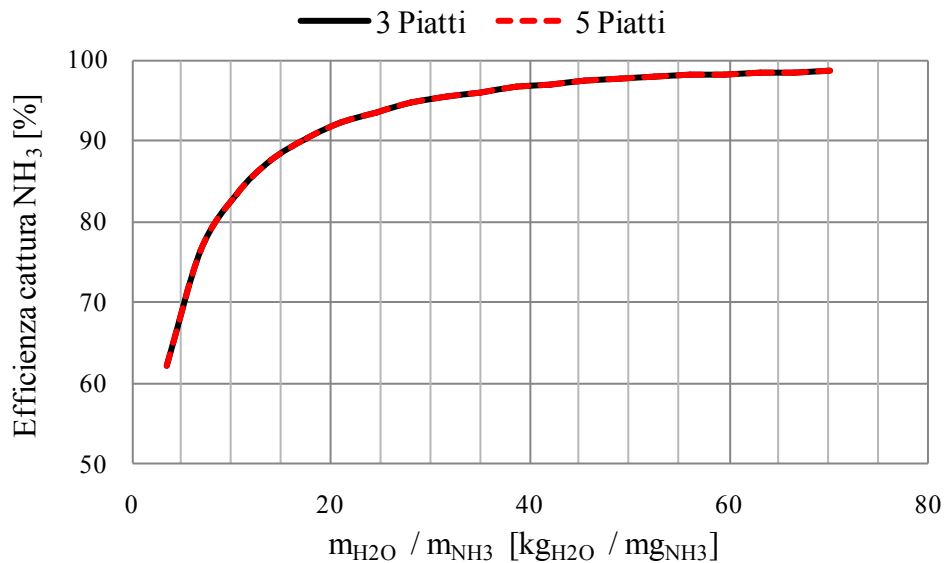


Figura 5.4 - Efficienza di cattura NH_3 vs portata H_2O lavaggio/portata NH_3 ingresso nella sezione di lavaggio

I parametri di progetto della seguente sezione sono i seguenti:

- numero di piatti ideali nella colonna *WTI*;
- portata d'acqua da utilizzare nel lavaggio.

Sono state effettuate prove con 3 e 5 piatti ideali e la portata d'acqua è stata variata da 500 a 10000 kg/s. I risultati sono visibili in Figura 5.3 e Figura 5.4. Sull'asse delle ascisse di entrambe le suddette figure viene riportato il rapporto tra la portata massica di acqua utilizzata per il lavaggio espressa in kg/s e la portata massica di ammoniaca entrante con il flusso *from ABS* (vedi Figura 5.2) espressa in mg/s.

La prima osservazione interessante è che utilizzare 3 piuttosto che 5 piatti di lavaggio non cambia il risultato in termini di emissioni di ammoniaca; quindi risulta conveniente utilizzare 3 piatti ideali per ridurre i costi di investimento dell'impianto. Inoltre si può notare che per raggiungere i limiti di emissioni di NH_3 pari a $10 [mg/Nm^3]_{@6\%O_2-secco}$ è necessario utilizzare una portata di acqua pari a circa 70 volte la portata di ammoniaca entrante con il flusso *from ABS* e ciò rappresenta una spesa energetica non indifferente sia per la pompa *PM* che

soprattutto per lo scambiatore di calore *HX*. A tale valore 70 corrisponde, guardando la Figura 5.4, un valore dell'efficienza di cattura dell'ammoniaca superiore al 99 % che rappresenta un valore decisamente elevato. Per tale motivo si è deciso di ragionare in questa maniera: ci si è posti un limite di emissioni di ammoniaca pari a $100 \text{ [mg/Nm}^3\text{]}_{@6\%O_2\text{-secco}}$ e si è calcolata la portata d'acqua necessaria per raggiungere tale limite con un ulteriore vincolo legato alla potenza consumata dalla pompa *PM* che non dovrà eccedere $1 \text{ MW}_{\text{el-netto}}$. Per raggiungere poi i $10 \text{ [mg/Nm}^3\text{]}_{@6\%O_2\text{-secco}}$, reale valore di emissione di NH_3 di tutti gli impianti analizzati nel presente lavoro, si è scelto di adoperare acido solforico. Nel momento in cui la portata d'acqua per raggiungere $100 \text{ [mg/Nm}^3\text{]}_{@6\%O_2\text{-secco}}$ fosse tale per cui la potenza elettrica netta della pompa sia superiore al $1 \text{ MW}_{\text{el-netto}}$, verrà ridotta la portata d'acqua per far sì che la potenza elettrica ritorni ad essere $1 \text{ MW}_{\text{el-netto}}$. Naturalmente in tal caso le emissioni di ammoniaca saranno maggiori e, a tale aumento di emissioni, corrisponderà un aumento del consumo di acido solforico nella colonna *WT2* per raggiungere il limite prefissato di $10 \text{ [mg/Nm}^3\text{]}_{@6\%O_2\text{-secco}}$.

La sostanziale differenza tra la configurazione 1 e la configurazione 3 sta proprio nelle emissioni di ammoniaca. Quindi sarà lecito aspettarsi (vedi capitolo 7) che, grazie agli accorgimenti impiantistici apportati nella sezione di assorbimento della terza configurazione²⁴, la pompa *PM* (vedi Figura 5.2) consumi molto meno di $1 \text{ MW}_{\text{el-netto}}$, ovvero per raggiungere i $100 \text{ [mg/Nm}^3\text{]}_{@6\%O_2\text{-secco}}$ sarà necessaria una portata d'acqua inferiore rispetto alla prima configurazione impiantistica.

²⁴ L'introduzione della ricircolo in testa alla colonna di assorbimento nella configurazione 3 provocava una riduzione delle fughe di ammoniaca (vedi paragrafo 3.5.1).

5.2.1 Assetto impiantistico alternativo della configurazione 2

La seconda configurazione presenta una sezione di rimozione dell'ammoniaca differente rispetto alle altre due configurazioni. La sostanziale differenza sta nel fatto che l'ammoniaca catturata nella colonna *WT1* non viene persa, ma viene recuperata mediante l'utilizzo di una colonna di strippaggio *STR* come illustrato nel dettaglio in Figura 5.5.

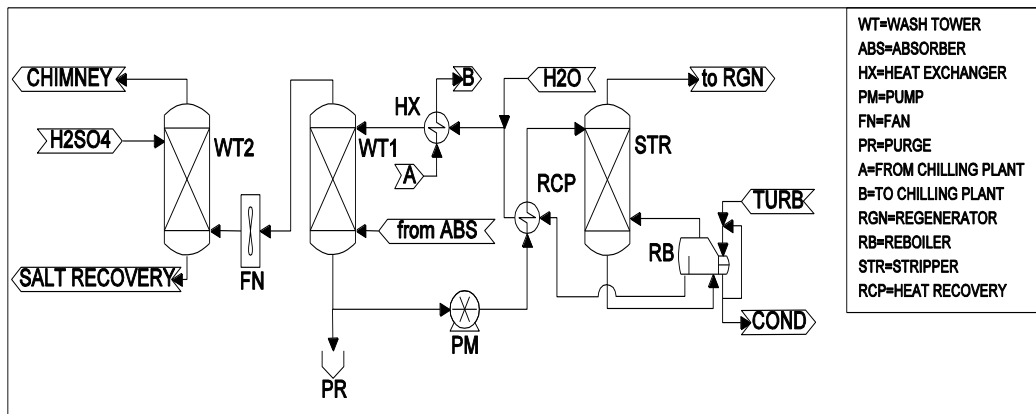


Figura 5.5 - Sezione di lavaggio e di strippaggio dell'ammoniaca nel configurazione 2

Il flusso liquido uscente dal fondo della colonna *WT1*, previo spurgo della quantità di acqua condensata in *PR*, viene inviato ad una pompa *PM* la quale porta il flusso ad una determinata pressione definita dall'abbinamento della sezione di strippaggio con il resto dell'impianto. Tale pressione, infatti, dipende dalla pressione di rigenerazione che si è scelto di utilizzare nell'impianto completo in quanto il flusso *to RGN*, composto principalmente dall'ammoniaca strippata, acqua e piccole quantità di anidride carbonica, viene inviato nel piatto di fondo della sezione di rigenerazione (vedi Figura 1.4) e deve quindi essere necessariamente alla stessa pressione della colonna di *RGN*. La temperatura dello stripper è strettamente legata alla pressione di rigenerazione scelta; in generale maggiore è la temperatura dello stripper e maggiore sarà la quantità di ammoniaca strippata e quindi maggiore sarà l'efficienza di rigenerazione dell'ammoniaca nella sezione in questione.

Esiste ovviamente un limite superiore a tale livello di temperatura oltre il quale tutto il flusso liquido in ingresso nella colonna *STR* evapora e quindi non è più possibile effettuare lo stripping. Per tale motivi, fissata la pressione a cui deve essere esercito lo stripper, si è scelta la massima temperatura prima che la soluzione liquida da rigenerare evapori totalmente. Nella fattispecie sono state effettuate prove con 5 bar, 10 bar, 20 bar a cui corrispondono rispettivamente 148 °C, 175 °C, 204°C. Tra lo stripper *STR* e la colonna di lavaggio *WTI* è presente un recuperatore di calore *RCP* che preriscalda la soluzione da rigenerare a scapito del flusso purificato proveniente dal reboiler *RB*. Successivamente è presente un reintegro d'acqua tale da ristabilire la portata d'acqua di lavaggio desiderata nella colonna *WTI*. Uno scambiatore di calore "HX" raffredda l'acqua fino alla temperatura di 7 °C prima che entri in testa alla colonna di lavaggio *WTI*.

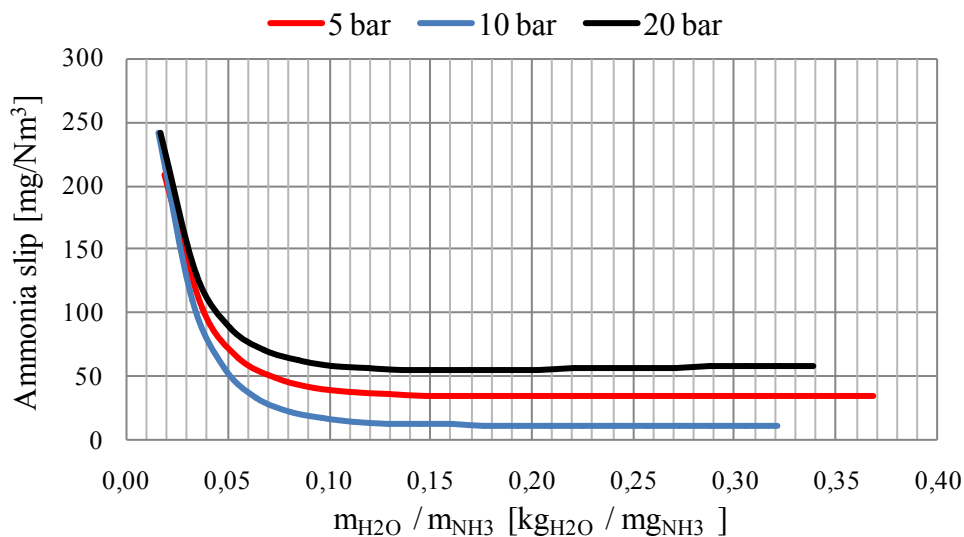


Figura 5.6 - Perdite di ammoniaca vs portata massica H₂O lavaggio/portata massica NH₃ in ingresso nella sezione rimozione e stripping dell'ammoniaca presente nella config. 2

Come di può evincere dalla Figura 5.6, dove sulle ascisse è riportato il rapporto tra la portata d'acqua utilizzata per il lavaggio espressa in kg/s e la portata di ammoniaca entrante con il flusso *from ABS* espressa in mg/s, fissata la pressione dello stripper e quindi fissata anche la sua temperatura per le considerazioni fatte precedentemente, all'aumentare della portata di acqua utilizzata per il lavaggio diminuiscono le fughe di ammoniaca come era lecito aspettarsi.

Per raggiungere i limiti fissi di $100 \text{ [mg/Nm}^3\text{]}_{@6\%O_2\text{-secco}}$ è necessaria una portata d'acqua inferiore a 0,05 volte la portata di ammoniaca entrante per tutti e tre i livelli di pressione. Dopo il valore di 0,15 del medesimo rapporto, le fughe di NH_3 si stabilizzano ad un valore limite, inferiore a $20 \text{ [mg/Nm}^3\text{]}_{@6\%O_2\text{-secco}}$. Tale valore rappresenta il minimo valore raggiungibile con tale configurazione impiantistica. Un'altra importante differenza tra tale configurazione d'impianto e le precedenti è che viene richiesto del calore per poter effettuare lo strippaggio dell'ammoniaca. Tale calore viene fornito da un'opportuna portata di vapore spillata dalla turbina come accade nella sezione di rigenerazione. Le temperature di funzionamento dello stripper sono molto elevate e quindi la spesa aggiuntiva dovuta allo strippaggio non è di certo trascurabile. Al contrario la potenza termica richiesta è inferiore alla potenza termica richiesta nella colonna di rigenerazione. Detto ciò non è possibile a priori giudicare tale assetto impiantistico perché unicamente un confronto globale delle prestazioni delle tre configurazioni può sancire i vantaggi e gli svantaggi di ogni singola configurazione (vedi capitolo 6, 7 e 8). Resta comunque il fatto che il consumo energetico aggiuntivo dello stripper andrà sicuramente ad incidere sullo SPECCA della configurazione 2.

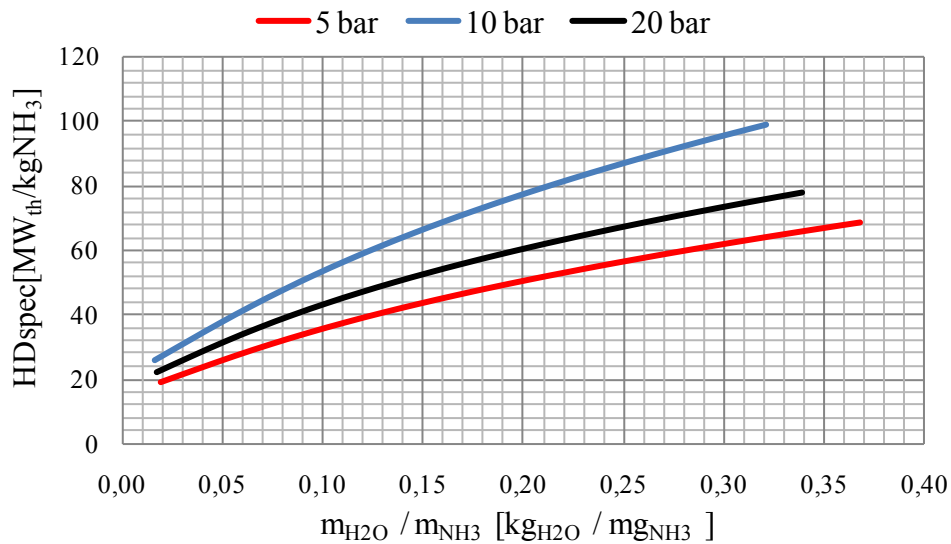


Figura 5.7 - Heat Duty specifico in funzione del rapporto tra la portata massica di acqua di lavaggio e la portata massica di ammoniaca entrante nella sezione di strippaggio

Come si può vedere dalla Figura 5.7, che riporta sull'asse delle ascisse il medesimo rapporto riportato nelle precedenti figure e sull'asse delle ordinate l'Heat Duty specifico alla portata massica di ammoniaca rigenerata nello stripper, all'aumentare della portata d'acqua utilizzata, aumenta l'Heat Duty specifico ovvero aumenta la quantità di vapore da spillare dal corpo di bassa pressione della turbina a vapore, con un conseguente aggravio dei consumi annessi alla potenza persa dalla turbina.

5.3 Sezione di rimozione delle fughe di ammoniaca sull'isola di rigenerazione

La sezione di rimozione delle fughe di ammoniaca sull'isola di rigenerazione è la medesima per tutte e tre le configurazioni analizzate e prevede un circuito in cui i fumi composti principalmente da CO_2 provenienti dalla sezione di rigenerazione entrano nel basso della colonna *WT1* e vengono purificati mediante un flusso di acqua entrante in testa alla colonna, precedentemente refrigerato in un loop esterno. Il funzionamento di tale sezione è analogamente a quanto descritto paragrafo 5.2 per la sezione di rimozione dell'ammoniaca sull'isola di assorbimento con l'unica differenza che, al posto di uno scambiatore di calore *HX* che raffredderebbe in maniera eccessiva l'acqua viste le elevate temperature dei gas provenienti dal rigeneratore, è presente un aircooler che raffredda l'acqua fino a 25 °C.

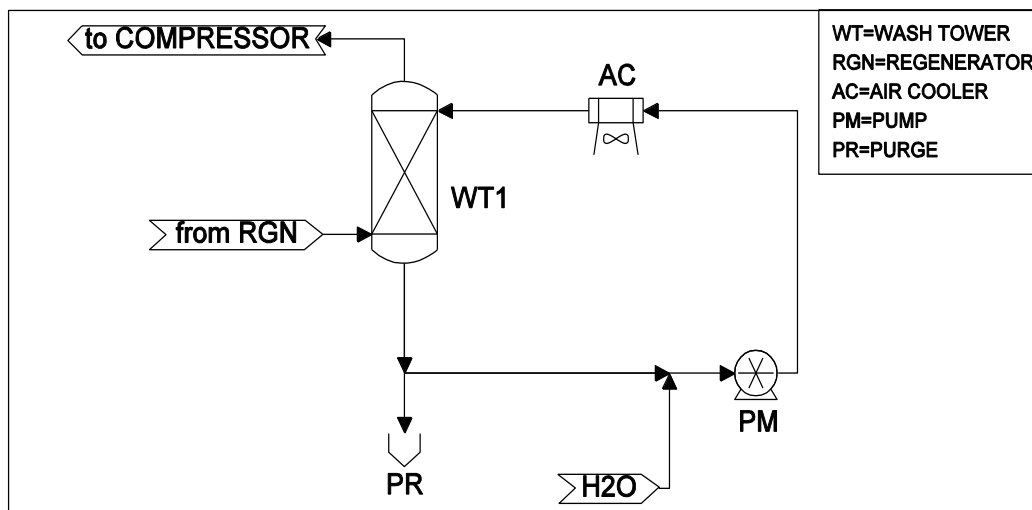


Figura 5.8 - Sezione di lavaggio in testa all'isola di rigenerazione

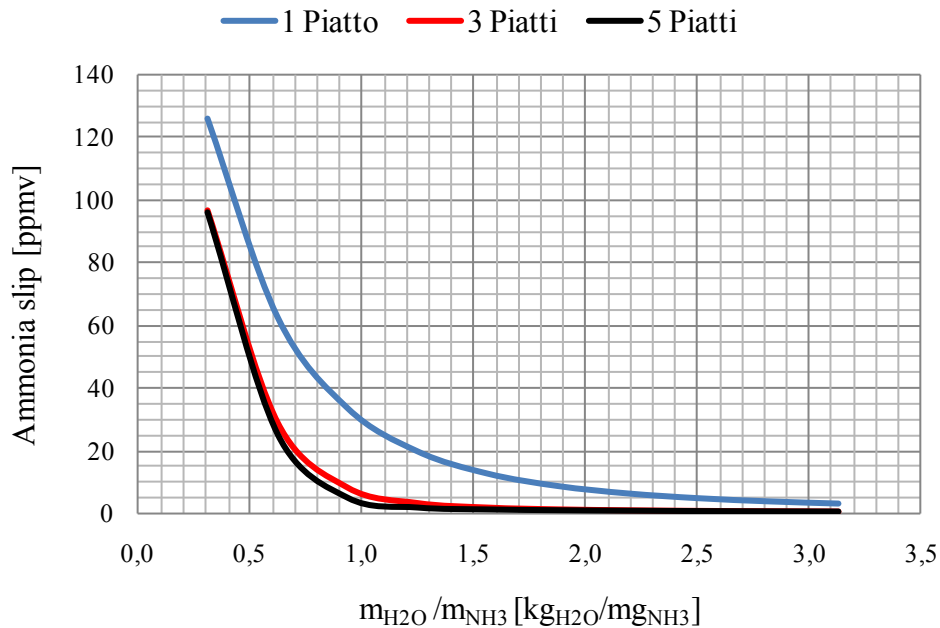


Figura 5.9 - Perdite di ammoniaca vs portata H₂O lavaggio/portata NH₃ ingresso nella sezione di lavaggio sull'isola di rigenerazione

I parametri di progetto della seguente sezione sono i medesimi descritti nel paragrafo 5.2 ,ovvero:

- numero di piatti ideali nella colonna *WTI*;
- portata di acqua da utilizzare nel lavaggio.

Sono state effettuate prove con 1, 3, 5 piatti ideali e la portata d'acqua è stata variata da 5 a 50 kg/s. I risultati vengono riportati nella Figura 5.9. Sull'asse delle ascisse viene riportato il rapporto tra la portata massica di acqua utilizzata per il lavaggio espressa in kg/s e la portata massica di ammoniaca entrante con i fumi proveniente dalla sezione di rigenerazione espressa in mg/s. La prima osservazione utile è che all'aumentare del numero di piatti ideali presenti nella colonna *WTI*, a parità di portata d'acqua utilizzata, diminuisce la quantità di ammoniaca gassosa che lascia la sezione di rigenerazione. Per tale motivo si è scelto di adoperare 5 piatti ideali nella colonna *WTI*. Per raggiungere i 5 ppmv che rappresenta il limite di ammoniaca che si è scelto di utilizzare per tale

sezione dell'impianto, è sufficiente utilizzare una portata d'acqua pari a 0,9 volte la portata di ammoniaca (espressa in mg/s) entrante nella colonna *WTI*.

Questo mostra che il lavaggio di tali fumi è molto più agevole da realizzare rispetto al lavaggio dei fumi provenienti dalla sezione di assorbimento. Ciò è dovuto principalmente a due motivi: il primo è che le portate dei fumi da purificare in testa alla sezione di assorbimento sono molto più grandi delle medesime portate nella sezione di rigenerazione ed il secondo è che la concentrazione di ammoniaca presente nei gas uscenti dalla sezione di assorbimento è un ordine di grandezza superiore alla medesima concentrazione presente nei fumi uscenti dalla sezione di rigenerazione.

5.4 Considerazioni

Nel presente capitolo sono state analizzate la sezione di raffreddamento dei gas combustibili e la sezione di rimozione dell'ammoniaca dai fumi trattati. Riguardo a quest'ultima sezione si è fatta una distinzione tra la rimozione di ammoniaca in testa all'isola di assorbimento ed in testa all'isola di rigenerazione mostrando che la prima presenta consumi maggiori rispetto alla seconda viste le elevate portate d'acqua in gioco per raggiungere i limiti di ammoniaca prefissati in tale elaborato. Le tre configurazioni descritte nel presente lavoro di tesi verranno realizzate nella seguente maniera:

- *Configurazione 1* → La sezione di raffreddamento dei gas combustibili è la medesima descritta nel paragrafo 5.1. La sezione di lavaggio in testa all'isola di assorbimento ed in testa all'isola di rigenerazione sono le medesime descritte rispettivamente nei paragrafi 5.2 e 5.3.
- *Configurazione 2* → Come si può osservare dalla Figura 1.4 rappresentante lo schema del sistema CAP proposto da Alstom nel 2010 [7], la sezione di raffreddamento dei gas combustibili è collegata alla sezione di lavaggio dell'ammoniaca in quanto i gas purificati uscenti dalla colonna di lavaggio in testa alla sezione di assorbimento vengono inviati in un direct contact cooler *DCCI* dove viene inserita una determinata portata di acqua fredda ed acido solforico per ridurre le fughe di ammoniaca. Si è deciso di dare un'interpretazione più semplice a tale sezione mantenendola inalterata rispetto all'assetto impiantistico descritto nel paragrafo 5.1. La sezione di lavaggio e stripping dell'ammoniaca in testa alla sezione di assorbimento è stata

puntualmente descritta nel sottoparagrafo 5.2.1. La sezione di lavaggio dell'ammoniaca in testa all'isola di rigenerazione è la medesima descritta nel paragrafo 5.2.

- *Configurazione 3* → La sezione di raffreddamento dei gas combusti è la medesima descritta nel paragrafo 5.1. La sezione di lavaggio in testa all'isola di assorbimento ed in testa all'isola di rigenerazione sono le medesime descritte rispettivamente nei paragrafi 5.2 e 5.3. Naturalmente ci si aspetta che avendo minimizzato le fughe di ammoniaca della sezione di assorbimento e di rigenerazione, i lavaggi presenti siano più agevoli da realizzare con dei consumi inferiori in termini di potenza elettrica. Quindi ci si aspettano valori inferiori dello SPECCA per tale configurazione impiantistica rispetto alla prima configurazione.

6. IMPIANTI COMPLETI

L'obiettivo del presente capitolo è di illustrare le tre configurazioni che verranno analizzate nel presente lavoro di tesi. Una dettagliata descrizione dell'assetto impiantistico dei tre casi è stato già effettuato al termine di ogni singolo capitolo che trattava una particolare sezione dell'impianto, ma adesso si vuole dare una panoramica d'insieme per comprendere a pieno le differenze tra le singole configurazioni. Inoltre verrà effettuata un'analisi parametrica variando i parametri di progetto di ogni singola sezione in un intervallo di valori ristretto. In particolare, per ogni singola configurazione, sono stati scelti tre diversi livelli di pressione di rigenerazione (a cui corrisponderanno tre diverse temperature di rigenerazione), due valori di concentrazione iniziale di ammoniaca nella soluzione *LEAN* ed un singolo valore del fattore stechiometrico. In definitiva sono state effettuate un totale di 18 prove, 6 per ogni singola configurazione di cui 3 per ogni livello di concentrazione di ammoniaca variando, all'interno di tali 3 prove, la pressione di rigenerazione. Tutte le prove effettuate sono state preimpostate per avere efficienza di cattura dell'anidride carbonica pari al 90 %. Riguardo alle emissioni di ammoniaca in atmosfera si è deciso di ragionare in questa maniera (vedi paragrafo 5.2): ci si è posti un limite di emissioni di ammoniaca pari a $100 \text{ [mg/Nm}^3\text{]}_{@6\%O_2\text{-secco}}$ e si è calcolata la portata d'acqua necessaria alle torri di lavaggio per raggiungere tale limite con un ulteriore vincolo legato alla potenza elettrica consumata dalla pompa presente nel loop esterno di refrigerazione dell'acqua, che non dovrà eccedere $1 \text{ MW}_{\text{el-netto}}$. Per raggiungere poi i $10 \text{ [mg/Nm}^3\text{]}_{@6\%O_2\text{-secco}}$, reale valore di emissioni di NH_3 di tutte le configurazioni analizzate nel presente elaborato, si è scelto di adoperare acido solforico (H_2SO_4). Nel momento in cui la portata d'acqua per raggiungere $100 \text{ [mg/Nm}^3\text{]}_{@6\%O_2\text{-secco}}$ fosse tale per cui la potenza elettrica netta della pompa sia superiore al $1 \text{ MW}_{\text{el-netto}}$, verrà ridotta la portata d'acqua per far sì che la potenza elettrica ritorni ad essere $1 \text{ MW}_{\text{el-netto}}$. Tale ragionamento ovviamente vale unicamente per la configurazione 1 e 3 mentre per la configurazione 2, dove è presente la sezione di lavaggio fumi con relativo strippaggio, si è semplicemente calcolato la portata d'acqua per raggiungere i $100 \text{ [mg/Nm}^3\text{]}_{@6\%O_2\text{-secco}}$. Riguardo alle emissioni di ammoniaca nel flusso di CO_2 destinato alla sezione di compressione si è scelto come valore 5 ppmv e non è stato necessario imporre il consumo della pompa ad $1 \text{ MW}_{\text{el-netto}}$ visto le basse portate d'acqua necessari per raggiungere il valore prestabilito.

In ogni configurazione analizzata è previsto un reintegro dell'ammoniaca persa; tale reintegro viene effettuato nel flusso *LEAN* proveniente dalla colonna di rigenerazione, prima che questo venga raffreddato fino a 7 °C. Il Chilling Plant è una parte fondamentale di tale tecnologia di cattura della CO₂ perché fornisce il fluido frigorifero per consentire a tutti gli scambiatori di calore *HX* presenti nell'impianto di raffreddare fino ad una temperatura pari a 7°C. Tale impianto di refrigerazione è centralizzato e fornisce, come fluido frigorifero, acqua fredda. Per il flusso gassoso in ingresso all'impianto di cattura è stato preso come riferimento il caso analizzato all'interno del progetto “*European best practice guidelines for assessment of CO₂ capture technologies*” [21]. La composizione, le proprietà termodinamiche e i consumi energetici vengono riportati nella Tabella 6.1 Tabella 6.2; tali dati si riferiscono al caso di impianto USC alimentato a polverino di carbone bituminoso.

Tabella 6.1 - Composizione e proprietà termodinamiche del flusso gassoso entrante nell'impianto di cattura dell'anidride carbonica [21].

<i>Parametri</i>	<i>U.d.m.</i>	<i>Valore</i>
Portata massica	kg/s	781,77
Temperatura	°C	50
Pressione	bar	1,04
<i>Comp.</i>	<i>Vol. % wet</i>	
H ₂ O		9,73
CO ₂		13,73
O ₂		3,65
N ₂		72,89

Tabella 6.2 - Parametri di riferimento dell'impianto di produzione di potenza senza la sezione di rimozione dell'anidride carbonica [21].

<i>Parametri di riferimento</i>	<i>U.d.m.</i>	<i>Valore</i>
Potenza elettrica netta	MW _{el}	754,3
Rendimento elettrico netto	%	45,5
Emissioni specifiche CO ₂	kgCO ₂ /MWh _{el}	763

Per ogni prova effettuata su ciascuna configurazione sono stati valutati i seguenti parametri energetici ²⁵:

- Potenza elettrica netta [MW_{el}] con impianto di cattura della CO₂ :

$$P_{el,CCS} = P_{el,RIF} - P_{el,CAP} \quad \text{Eq. 6.1}$$

- Rendimento elettrico netto [%] con impianto di cattura della CO₂:

$$\eta_{el,CCS} = \frac{P_{el,CCS}}{\left(P_{el,RIF} / \eta_{el,RIF} \right)} \quad \text{Eq. 6.2}$$

- Emissioni specifiche al MWh_{el-netto} di CO₂ [kgCO₂/ MWh_{el}]²⁶:

$$E_{CCS} = E_{RIF} \cdot \eta_{el,RIF} \cdot \frac{1 - \varepsilon_{CO_2}}{\eta_{el,CCS}} \quad \text{Eq. 6.3}$$

- SPECCA [MJ/kgCO₂] definito come:

$$SPECCA = \frac{3600 \cdot \left(\frac{1}{\eta_{el,CCS}} - \frac{1}{\eta_{el,RIF}} \right)}{(E_{RIF} - E_{CCS})} \quad \text{Eq. 6.4}$$

- Emissioni di ammoniaca espresse in [mg/Nm³]_{@6%O₂-secco}

²⁵ Il pedice 'REF' si riferisce all'impianto completo senza la sezione di cattura della CO₂, 'CCS' si riferisce all'impianto completo con il sistema di rimozione della CO₂ mentre il pedice 'CAP' si riferisce unicamente ai consumi dell'impianto di cattura della CO₂.

²⁶ ε_{CO₂} rappresenta l'efficienza di cattura dell'anidride carbonica.

6.1 Configurazione 1

Lo schema completo d'impianto della configurazione 1 viene riportato in Figura 6.1. I gas da purificare entrano nell'impianto di cattura (*FGD*) e vengono raffreddati nella sottosezione chiamata "*EXHAUSTS COOLING (1)*" fino alla temperatura di 7°C (vedi paragrafo 5.1). Una volta raffreddati entrano nella sottosezione dell'impianto chiamata "*ABSORPTION-REGENERATION-GAS WASH (2)*" dove avviene: i) la cattura della CO₂ (vedi paragrafo 3.6) con ricircolo centrale nella colonna di assorbimento; ii) la rigenerazione della soluzione *LEAN* (vedi paragrafo 4.3); iii) i lavaggi con acqua in testa alla sezione di assorbimento e rigenerazione per rispettare i limiti di ammoniaca nei fumi (vedi paragrafo 5.4). I gas purificati dall'anidride carbonica vengono inviati alla sottosezione "*AMMONIA REMOVAL (5)*" dove un'opportuna quantità di acido solforico viene aggiunta per raggiungere i livelli di emissioni di NH₃ pari a 10[mg/Nm³]_{@6%O₂-secco}. Il flusso di CO₂ che lascia la colonna *WT22* viene inviato alla successiva sottosezione chiamata "*CO₂ COMPRESSION (3)*" dove viene compresso e liquefatto fino alla pressione finale di 110 bar (vedi paragrafo 4.3). La sottosezione "*CHILLING PLAT (4)*" provvede alla fornitura del fluido frigorifero *A* necessario per refrigerare tutti gli scambiatori di calore presenti nell'impianto. Come detto, per tale configurazione sono state effettuate 6 prove i e i parametri di progetto vengono riportati nella Tabella 6.3. I consumi di ogni singolo componente, espressi in MW_{el}, vengono riportati in Tabella 6.4 e Tabella 6.5 rispettivamente per concentrazioni di ammoniaca pari a 0,1 e 0,2.

Tabella 6.3 - Parametri di progetto adottati nella configurazione 1

<i>Parametri</i>	<i>U.d.m.</i>	<i>Caso 1</i>	<i>Caso 2</i>	<i>Caso 3</i>	<i>Caso 4</i>	<i>Caso 5</i>	<i>Caso 6</i>
<i>Fattore stechiometrico</i>	<i>moli/moli</i>				3,1		
<i>Conc. ammoniaca LEAN</i>	<i>%wt</i>		0,1			0,2	
<i>Pressione rigenerazione</i>	<i>bar</i>	5	20	40	5	20	40
<i>Temperatura rigenerazione</i>	<i>°C</i>	81,4	109,6	126,7	70,6	97,9	112,6

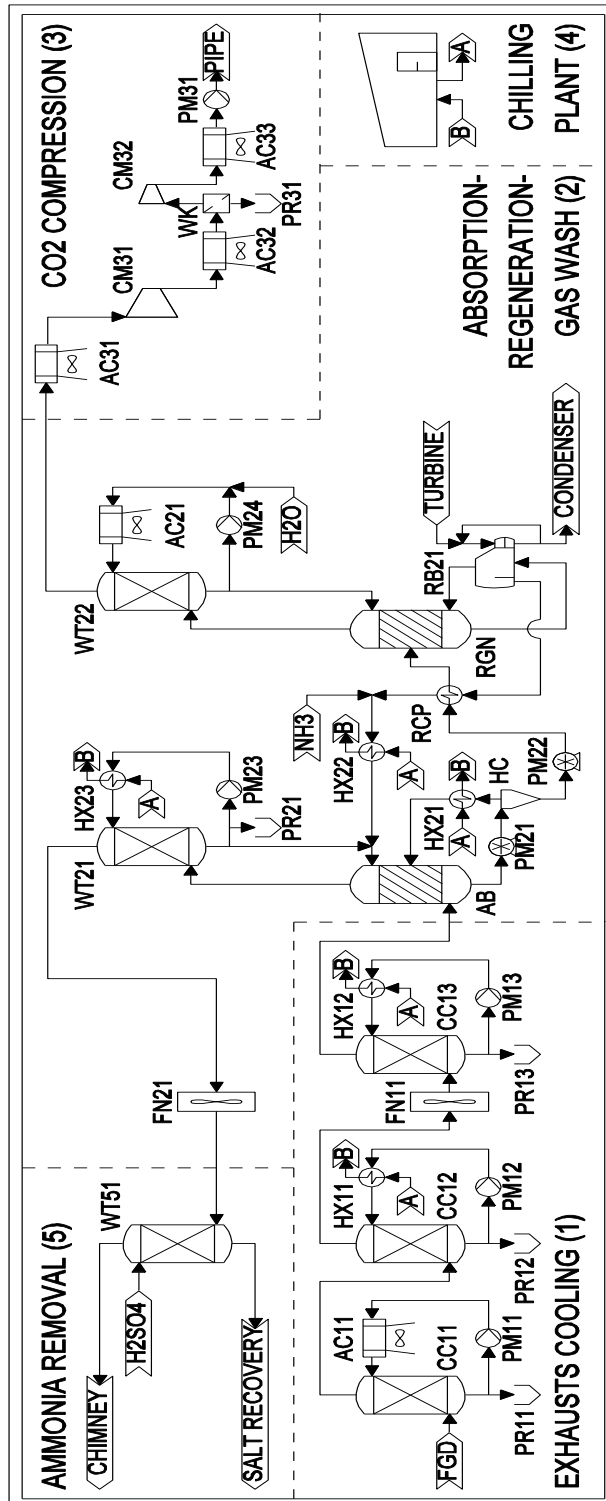


Figura 6.1 - Configurazione 1

Tabella 6.4 - Consumo elettrico dei singoli componenti dell'impianto di cattura della CO₂ con concentrazione di ammoniaca nel LEAN pari a 0,1 (configurazione 1)

Electric power, MW _{el}	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Electric power, MW _{el}	Caso 1	Caso 2	Caso 3
<i>Exhaust cooling (1)</i>				<i>CO₂ Compression (3)</i>			
AC11	1,63	1,63	1,63	AC31	0,02	0,02	0,04
FN11	3,79	3,79	3,79	AC32	0,29	0,16	0,11
PM11	0,21	0,21	0,21	AC33	0,72	0,53	0,41
PM12	0,14	0,14	0,14	CM31	16,08	6,81	2,81
PM13	0,03	0,03	0,03	CM32	15,07	6,13	2,49
Subtotal	5,80	5,80	5,80	PM31	0,77	0,77	0,77
<i>ABS-RGN-WT (2)</i>				Subtotal	32,94	14,41	6,59
AC21	0,07	0,14	0,20	<i>Chilling plant (4)</i>			
PM21	1,12	1,12	1,12	HX11	7,88	7,88	7,88
PM22	0,79	4,72	9,97	HX12	0,81	0,81	0,81
PM23	1,07	1,07	1,07	HX21	53,13	53,13	53,15
PM24	0,01	0,01	0,01	HX22	26,49	27,27	28,32
Subtotal	3,07	7,07	12,40	HX23	3,07	3,07	3,07
<i>Power block</i>				Subtotal	91,38	92,16	93,23
RB21	50,67	78,09	94,32	TOTAL LOSS	183,85	197,53	212,34

Tabella 6.5 - Consumo elettrico dei singoli componenti dell'impianto di cattura della CO₂ con concentrazione di ammoniaca nel LEAN pari a 0,2 (configurazione 1)

Electric power, MW _{el}	Caso 4	Caso 5	Caso 6	Electric power, MW _{el}	Caso 4	Caso 5	Caso 6
<i>Exhaust cooling (1)</i>				<i>CO₂ Compression (3)</i>			
AC11	1,63	1,63	1,63	AC31	0,03	0,01	0,02
FN11	3,79	3,79	3,79	AC32	0,29	0,16	0,11
PM11	0,21	0,21	0,21	AC33	0,72	0,53	0,41
PM12	0,14	0,14	0,14	CM31	16,08	6,81	2,81
PM13	0,03	0,03	0,03	CM32	15,07	6,13	2,49
Subtotal	5,80	5,80	5,80	PM31	0,77	0,77	0,77
<i>ABS-RGN-WT (2)</i>				Subtotal	32,93	14,41	6,59
AC21	0,09	0,11	0,12	<i>Chilling plant (4)</i>			
PM21	0,50	0,50	0,50	HX11	7,88	7,88	7,88
PM22	0,43	2,56	5,41	HX12	0,81	0,81	0,81
PM23	1,17	1,11	1,17	HX21	45,31	45,30	45,30
PM24	0,01	0,01	0,01	HX22	26,92	27,36	27,96
Subtotal	2,22	4,30	7,24	HX23	8,98	8,86	8,99
<i>Power block</i>				Subtotal	89,90	90,20	90,94
RB21	37,89	62,86	75,46	TOTAL LOSS	168,75	177,57	186,04

Tabella 6.6 - Prestazioni relative alle 6 prove effettuate nella configurazione 1

<i>Parameter</i>	<i>Unit</i>	<i>RIF.</i>	<i>Caso 1</i>	<i>Caso2</i>	<i>Caso 3</i>	<i>Caso 4</i>	<i>Caso 5</i>	<i>Caso 6</i>
<i>Electric power loss</i>	<i>MW_{el}</i>	NA	184	198	212	169	178	186
<i>Net electrical power</i>	<i>MW_{el}</i>	754	570	557	542	586	577	568
<i>Net electrical efficiency</i>	%	45,5	34,4	33,6	32,7	35,3	34,8	34,3
<i>Capture CO₂ efficiency</i>	%	NA	90	90	90	90	90	90
<i>Specific CO₂ emission</i>	<i>kgCO₂/MWh_{el}</i>	763	101	103	106	98	100	101
<i>Ammonia emission</i>	<i>[mg/Nm³]_{@6%O₂-secco}</i>	NA	144	145	145	764	792	763
<i>SPECCA</i>	<i>MJ_{th}/kgCO₂</i>	NA	3,85	4,26	4,72	3,43	3,67	3,91

In Tabella 6.6 vengono riportati i parametri prestazionali per tutti i casi analizzati. È bene precisare che le emissioni di ammoniaca riportate nella suddetta tabella si riferiscono al flusso che collega la colonna *WT21* al fan *FN21*, ovvero prima che entri nella sottosezione “*AMMONIA REMOVAL(5)*”. Naturalmente a valle di tale sezione le emissioni di ammoniaca saranno 10[mg/Nm³]_{@6%O₂-secco} come indicato nel capitolo 5 grazie all’aggiunta di un’opportuna quantità di acido solforico. Si è scelto di riportare le emissioni di ammoniaca in tale particolare flusso poiché così è possibile cogliere le prestazioni della sottosezione “*ABSORPTION-REGENERATION-GAS WASH(2)*” in termini di fughe di ammoniaca. Anche se non esplicitamente riportate, le emissioni di ammoniaca nel flusso che andrà alla sottosezione “*CO₂ COMPRESSION(3)*” sono inferiori ai 5 ppmv (vedi paragrafo 5.3).

6.2 Configurazione 2

Lo schema completo d'impianto della configurazione 2 viene riportato in Figura 6.2. I gas da purificare entrano nell'impianto di cattura (FGD) e vengono raffreddati nella sottosezione chiamata "EXHAUSTS COOLING (1)" fino alla temperatura di 7 °C (vedi paragrafo 5.1). Una volta raffreddati, entrano nella sottosezione dell'impianto chiamata "ABSORPTION-REGENERATION-GAS WASH (2)" dove avviene: i) la cattura della CO₂ (vedi paragrafo 3.6) con ricircolo in testa nella colonna di assorbimento e soluzione LEAN entrante nel fondo della stessa colonna; ii) la rigenerazione della soluzione LEAN (vedi paragrafo 4.3); iii) i lavaggi con acqua in testa alla sezione di assorbimento (con relativo strippaggio dell'ammoniaca) e la sezione di rigenerazione per rispettare i limiti di ammoniaca (vedi paragrafi 5.2.1 e 5.3). I gas purificati dall'anidride carbonica vengono inviati alla sottosezione "AMMONIA REMOVAL (5)" dove un'opportuna quantità di acido solforico viene aggiunta per raggiungere i livelli di emissioni di ammoniaca pari a 10 [mg/Nm³]_{@6%O₂-secco}. Il flusso di CO₂ che lascia la colonna WT22 viene inviato alla successiva sottosezione chiamata "CO₂ COMPRESSION (3)" dove viene compresso e liquefatto fino alla pressione finale di 110 bar (vedi paragrafo 4.3). La sottosezione "CHILLING PLAT (4)" provvede alla fornitura del fluido frigorifero A necessario per refrigerare tutti gli scambiatori di calore presenti nell'impianto. Come anticipatamente detto, per tale configurazione sono state effettuate 6 prove e i parametri di progetto vengono riportati nella Tabella 6.7. I consumi di ogni singolo componente, espressi in MW_{el}, vengono riportati in Tabella 6.8 e Tabella 6.9 rispettivamente per concentrazioni di ammoniaca pari a 0,1 e 0,2.

Tabella 6.7 - Parametri di progetto adottati nella configurazione 2

Parametri	U.d.m.	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5	Caso 6
Fattore stechiometrico	moli/moli			3,2			
Conc. ammoniaca LEAN	%wt		0,1			0,2	
Pressione rigenerazione	bar	5	10	20	5	10	20
Temperatura rigenerazione	°C	93/148	107/175	120/204	75/148	89/175	100/204

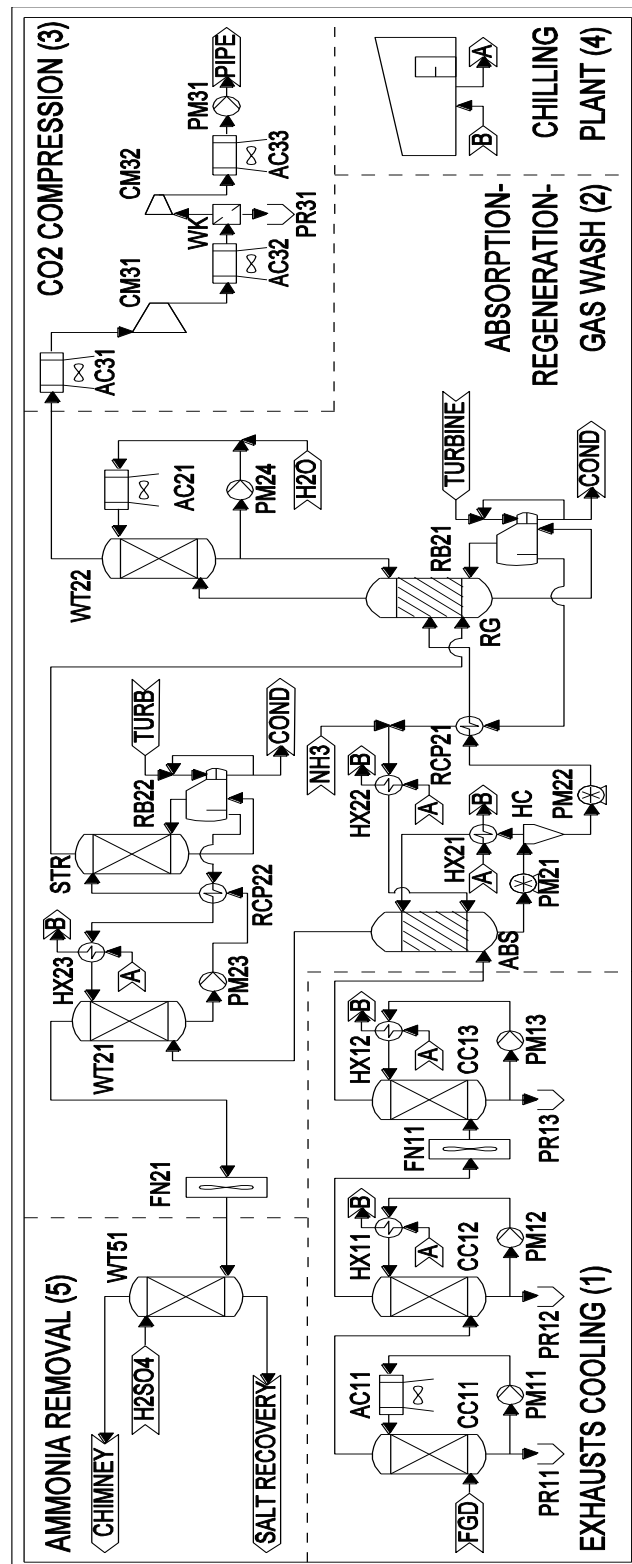


Figura 6.2 - Configurazione 2

Tabella 6.8 - Consumo elettrico dei singoli componenti dell'impianto di cattura della CO₂ con concentrazione di ammoniaca nel LEAN pari a 0,1 (configurazione 2)

Electric power, MW _{el}	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Electric power, MW _{el}	Caso 1	Caso 2	Caso 3
<i>Exhaust cooling (1)</i>				<i>CO₂ Compression (3)</i>			
AC11	1,63	1,63	1,63	AC31	0,002	0,01	0,01
FN11	3,79	3,79	3,79	AC32	0,29	0,22	0,16
PM11	0,21	0,21	0,21	AC33	0,72	0,63	0,53
PM12	0,14	0,14	0,14	CM31	16,08	11,27	6,81
PM13	0,03	0,03	0,03	CM32	15,07	10,37	6,13
Subtotal	5,80	5,80	5,80	PM31	0,77	0,77	0,77
<i>ABS-RGN-WT (2)</i>				Subtotal			
AC21	0,15	0,20	0,29	<i>Chilling plant (4)</i>			
PM21	1,21	1,18	1,21	HX11	7,88	7,88	7,88
PM22	0,82	2,12	4,93	HX12	0,81	0,81	0,81
PM23	0,01	0,01	0,03	HX21	54,43	54,53	54,48
PM24	0,05	0,05	0,02	HX22	25,54	24,27	26,15
Subtotal	2,24	3,56	6,42	HX23	0,06	0,05	0,07
<i>Power block</i>				Subtotal			
RB21	60,77	73,11	86,35				
RB22	1,57	2,7	2,84				
Subtotal	62,34	75,81	89,27	TOTAL LOSS	192,04	195,99	205,27

Tabella 6.9 - Consumo elettrico dei singoli componenti dell'impianto di cattura della CO₂ con concentrazione di ammoniacca nel LEAN pari a 0,2 (configurazione 2)

Electric power, MW _{el}	Caso 4	Caso 5	Caso 6	Electric power, MW _{el}	Caso 4	Caso 5	Caso 6
<i>Exhaust cooling (1)</i>				<i>CO₂ Compression (3)</i>			
AC11	1,63	1,63	1,63	AC31	0,002	0,001	0,01
FN11	3,79	3,79	3,79	AC32	0,29	0,22	0,16
PM11	0,21	0,21	0,21	AC33	0,72	0,63	0,53
PM12	0,14	0,14	0,14	CM31	16,08	11,27	6,81
PM13	0,03	0,03	0,03	CM32	15,07	10,37	6,13
Subtotal	5,80	5,80	5,80	PM31	0,77	0,77	0,77
<i>ABS-RGN-WT (2)</i>				Subtotal			
AC21	0,13	0,12	0,12	<i>Chilling plant (4)</i>			
PM21	0,54	0,54	0,54	HX11	7,88	7,88	7,88
PM22	0,45	1,20	2,69	HX12	0,81	0,81	0,81
PM23	0,02	0,03	1,42	HX21	48,90	49,32	48,98
PM24	0,05	0,05	0,01	HX22	26,86	27,24	28,45
Subtotal	1,19	1,94	4,79	HX23	0,35	0,24	5,01
<i>Power block</i>				Subtotal			
RB21	40,84	52,29	53,96				
RB22	4,74	7,32	29,54				
Subtotal	45,58	59,61	85,5	TOTAL LOSS	170,31	176,10	199,63

Tabella 6.10 - Prestazioni relative alle 6 prove effettuate nella configurazione 2

<i>Parameter</i>	<i>U.d.m.</i>	<i>RIF.</i>	<i>Caso 1</i>	<i>Caso 2</i>	<i>Caso 3</i>	<i>Caso 4</i>	<i>Caso 5</i>	<i>Caso 6</i>
<i>Electric power loss</i>	MW _{el}	NA	192	196	205	170	176	200
<i>Net electrical power</i>	MW _{el}	754	562	558	549	584	578	555
<i>Net electrical efficiency</i>	%	45,5	33,9	33,7	33,1	35,2	34,9	33,5
<i>Capture CO₂ efficiency</i>	%	NA	90	90	90	90	90	90
<i>Specific CO₂ emission</i>	kgCO ₂ /MWh _{el}	763	102	103	105	99	108	104
<i>Ammonia emission</i>	[mg/Nm ³] _{@6%O₂-secco}	NA	100	100	100	99	100	97
SPECCA	MJ_{th}/kgCO₂	NA	4,09	4,21	4,49	3,47	3,63	4,32

In Tabella 6.10 vengono riportati i parametri prestazionali per tutti i casi analizzati. Come fattore stechiometrico è stato scelto 3,2 che è maggior del fattore stechiometrico adoperato nella configurazione 1 (ed anche nella configurazione 3 come vedremo nel prossimo paragrafo). Tale valore permette di utilizzare una concentrazione di ammoniaca più alta a pari efficienza di cattura della CO₂ e quindi minor liquido da movimentare e refrigerare con una riduzione dei consumi elettrici annessi. È stato possibile utilizzare un valore del fattore stechiometrico pari a 3,2 solo in tale configurazione perché essendo prevista una sezione di recupero dell'ammoniaca mediante strippaggio, ci si può permettere delle perdite di ammoniaca superiori. Le emissioni di ammoniaca riportate nella suddetta tabella si riferiscono al flusso che collega la colonna *WT21* al fan *FN21*, ovvero prima che entri nella sottosezione “*AMMONIA REMOVAL(5)*”. Naturalmente a valle di tale sezione le emissioni di ammoniaca saranno 10 [mg/Nm³]_{@6%O₂-secco} come indicato nel capitolo 5 grazie all'aggiunto di un'opportuna quantità di acido solforico. Si è scelto di riportare le emissioni di ammoniaca in tale particolare flusso perché così è possibile cogliere le prestazioni della sottosezione “*ABSORPTION-REGENERATION-GAS WASH(2)*” in termini di perdite di ammoniaca. Anche se non esplicitamente riportate, le emissioni di ammoniaca nel flusso che andrà alla sottosezione “*CO₂ COMPRESSION(3)*” sono inferiori ai 5 ppmv.

6.3 Configurazione 3

Lo schema completo d’impianto dalla configurazione 3 viene riportato in Figura 6.3. I gas da purificare entrano nell’impianto di cattura (flusso *FGD*) e vengono raffreddati nella sottosezione chiamata “*EXHAUSTS COOLING (1)*” fino alla temperatura di 7°C (vedi paragrafo 5.1). Una volta raffreddati, entrano nella sottosezione dell’impianto chiamata “*ABS-REN-WASH(2)*” dove avviene: i) la cattura della CO₂ (vedi paragrafo 3.6) con ricircolo sia in testa che al centro della colonna di assorbimento e soluzione *LEAN* entrante in testa alla medesima colonna; ii) la rigenerazione della soluzione *LEAN* divisa su due livelli di pressione (vedi paragrafo 4.3); iii) i lavaggi con acqua in testa alla sezione di assorbimento ed in testa alla sezione di rigenerazione (vedi paragrafi 5.2 e 5.3). I gas purificati dall’anidride carbonica vengono inviati alla sottosezione “*AMMONIA REMOVAL (5)*” dove un’opportuna quantità di acido solforico viene aggiunta per portare i livelli di emissioni di ammoniaca pari a 10[mg/Nm³]_{@6%O₂}. Il flusso di CO₂ che lascia la colonna “*WT22*” e “*WT23*” viene inviato alla successiva sottosezione chiamata “*CO2 COMPRESSION (3)*” dove viene compresso e liquefatto fino alla pressione finale di 110 bar (vedi paragrafo 4.3). La sottosezione “*CHILLING PLAT (4)*” provvede alla fornitura del fluido frigorifero “*A*” necessario per refrigerare tutti gli scambiatori di calore presenti nell’impianto. Come anticipatamente detto, per tale configurazione sono state effettuate 6 prove e i parametri di progetto vengono riportati nella Tabella 6.11. I consumi di ogni singolo componente, espressi in MW_{el}, vengono riportati in Tabella 6.12 e Tabella 6.13 rispettivamente per concentrazioni di ammoniaca pari a 0,1 e 0,2.

Tabella 6.11 - Parametri di progetto adottati nella configurazione 3

<i>Parametri</i>	<i>U.d.m.</i>	<i>Caso 1</i>	<i>Caso 2</i>	<i>Caso 3</i>	<i>Caso 4</i>	<i>Caso 5</i>	<i>Caso 6</i>
<i>Fattore stechiometrico</i>	<i>moli/moli</i>				3,1		
<i>Conc. ammoniaca LEAN</i>	<i>%wt</i>		0,1			0,2	
<i>Pressione media rigenerazione</i>	<i>bar</i>	10	20	30	10	20	30
<i>Temperatura rigenerazione</i>	<i>°C</i>	52/112	75/125	89/133	56/95	65/107	70/114

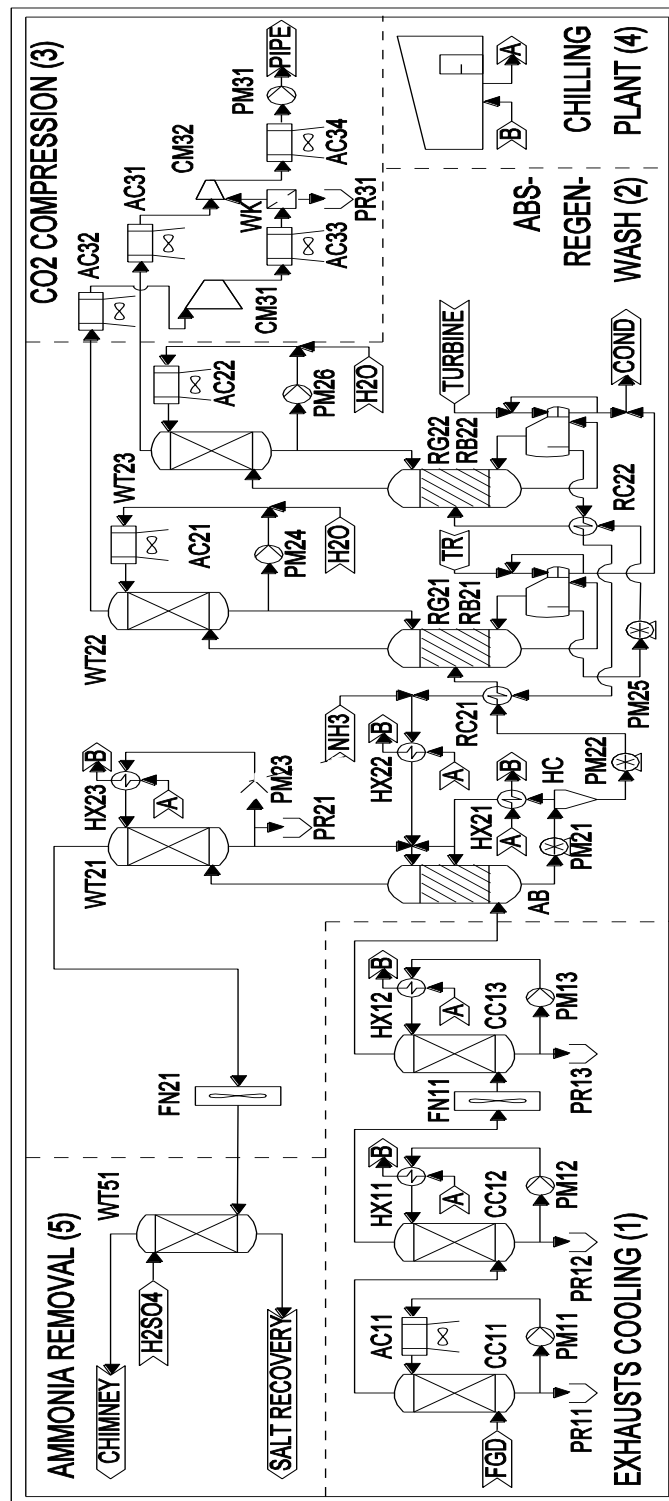


Figura 6.3 - Configurazione 3

Tabella 6.12 - Consumo elettrico dei singoli componenti dell'impianto di cattura della CO₂ con concentrazione di ammoniacca nel *LEAN* pari a 0,1 (configurazione 3)

Electric power, MW _{el}	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Electric power, MW _{el}	Caso 1	Caso 2	Caso 3
<i>Exhaust cooling (1)</i>				<i>CO₂ Compression (3)</i>			
AC11	1,63	1,63	1,63	AC31	0,0032	0,01	0,01
FN11	3,79	3,79	3,79	AC32	0,0001	0,01	0,01
PM11	0,21	0,21	0,21	AC33	0,17	0,11	0,08
PM12	0,14	0,14	0,14	AC34	0,77	0,62	0,53
PM13	0,03	0,03	0,03	CM31	9,46	5,41	3,41
Subtotal	5,80	5,80	5,80	CM32	17,87	9,93	6,13
<i>ABS-RGN-WT (2)</i>				PM31	0,77	0,77	0,77
AC21	0,03	0,03	0,04	Subtotal	29,04	16,86	10,94
AC22	0,21	0,21	0,24	<i>Chilling plant (4)</i>			
PM21	1,14	1,14	1,14	HX11	7,88	7,88	7,88
PM22	0,37	2,29	4,75	HX12	0,81	0,81	0,81
PM23	0,65	0,62	0,62	HX21	55,96	55,81	55,84
PM24	0,04	0,00	0,00	HX22	26,68	27,02	27,51
PM25	3,65	5,22	5,69	HX23	0,75	0,73	0,73
PM26	0,05	0,01	0,01	Subtotal	92,08	92,25	92,76
Subtotal	6,13	9,52	12,49				
<i>Power block</i>							
RB21	14,94	30,18	39,66				
RB22	26,07	30,00	32,77				
Subtotal	41,01	60,19	72,44	TOTAL LOSS	174,07	184,62	194,44

Tabella 6.13 - Consumo elettrico dei singoli componenti dell'impianto di cattura della CO₂ con concentrazione di ammoniaca nel LEAN pari a 0,2 (configurazione 3)

Electric power, MW _{el}	Caso 4	Caso 5	Caso 6	Electric power, MW _{el}	Caso 4	Caso 5	Caso 6
<i>Exhaust cooling (1)</i>				<i>CO₂ Compression (3)</i>			
AC11	1,63	1,63	1,63	AC31	0,001	0,01	0,01
FN11	3,79	3,79	3,79	AC32	0,0004	0,01	0,001
PM11	0,21	0,21	0,21	AC33	0,17	0,11	0,08
PM12	0,14	0,14	0,14	AC34	0,77	0,62	0,53
PM13	0,03	0,03	0,03	CM31	9,46	5,41	3,41
Subtotal	5,80	5,80	5,80	CM32	17,87	9,93	6,13
<i>ABS-RGN-WT (2)</i>				PM31	0,77	0,77	0,77
AC21	0,06	0,04	0,05	Subtotal	29,04	16,86	10,93
AC22	0,07	0,09	0,12	<i>Chilling plant (4)</i>			
PM21	0,51	0,51	0,51	HX11	7,88	7,88	7,88
PM22	0,20	1,25	2,59	HX12	0,81	0,81	0,81
PM23	1,01	1,01	1,01	HX21	49,79	49,76	49,79
PM24	0,03	0,00	0,01	HX22	26,36	26,57	26,86
PM25	2,05	2,92	3,18	HX23	2,68	2,69	2,68
PM26	0,04	0,01	0,01	Subtotal	87,51	87,70	88,02
Subtotal	3,96	5,83	7,47				
<i>Power block</i>							
RB21	10,38	17,72	23,59				
RB22	33,73	31,76	27,68				
Subtotal	44,10	49,48	51,28	TOTAL LOSS	170,42	165,68	163,5

Tabella 6.14 - Prestazioni relative alle 6 prove effettuate nella configurazione 3

<i>Parameter</i>	<i>Unit</i>	<i>RIF.</i>	<i>Caso 1</i>	<i>Caso 2</i>	<i>Caso 3</i>	<i>Caso 4</i>	<i>Caso 5</i>	<i>Caso 6</i>
<i>Electric power loss</i>	<i>MW_{el}</i>	NA	174	185	194	170	166	164
<i>Net electrical power</i>	<i>MW_{el}</i>	754	580	570	560	584	589	591
<i>Net electrical efficiency</i>	%	45,5	35	34,3	33,8	35,2	35,5	35,6
<i>Capture CO₂ efficiency</i>	%	NA	90	90	90	90	90	90
<i>Specific CO₂ emission</i>	<i>kgCO₂/MWh_{el}</i>	763	99	101	103	99	98	98
<i>Ammonia emission</i>	<i>[mg/Nm³]_{@6%O₂-secco}</i>	NA	100	100	100	179	178	179
<i>SPECCA</i>	<i>MJ_{th}/kgCO₂</i>	NA	3,58	3,87	4,16	3,48	3,35	3,29

In Tabella 6.14 vengono riportati i parametri prestazionali per tutti i casi analizzati. C'è da precisare che la frazione di ricircolo in testa alla colonna di assorbimento è funzione sia del fattore stechiometrico che della concentrazione di ammoniaca nel *LEAN*. I valori adoperati di tale parametro sono:

- 60% per concentrazione di NH₃ pari al 10% e fattore stech. pari a 3,1;
- 100% per concentrazione di NH₃ pari al 20% e fattore stech. pari a 3,1.

Le emissioni di ammoniaca riportate nella suddetta tabella si riferiscono al flusso che collega la colonna *WT21* al fan *FN21*, ovvero prima che entri nella sottosezione “*AMMONIA REMOVAL(5)*”. Naturalmente a valle di tale sezione le emissioni di ammoniaca saranno 10 [mg/Nm³]_{@6%O₂-secco} come indicato nel capitolo 5 grazie all’aggiunto di un’opportuna quantità di acido solforico. Si è scelto di riportare le emissioni di ammoniaca in tale particolare flusso perché così è possibile cogliere le prestazioni della sottosezione “*ABSORPTION-REGENERATION-GAS WASH(2)*” in termini di perdite di ammoniaca. Anche se non esplicitamente riportate, le emissioni di ammoniaca nel flusso di CO₂ che andrà alla sottosezione “*CO₂ COMPRESSION(3)*” sono inferiori ai 5 ppmv.

7. DISCUSSIONE RISULTATI

Obiettivo del seguente capitolo è di raccogliere e discutere tutti i risultati ottenuti analizzando ogni singola configurazioni in modo tale da poter effettuare confronti tra i consumi elettrici delle singole parti dell'impianto e le prestazioni energetiche delle configurazioni analizzate.

7.1 Analisi dei consumi delle sezioni dell'impianto di cattura della CO₂

Come precedentemente esposto nel capitolo 6, sono state effettuate 6 prove riguardanti ciascuna configurazione per un totale di 18 prove. Osservando la Figura 7.1 relativa alla configurazione 1, la Figura 7.2 relativa alla configurazione 2 e la Figura 7.3 relativa alla configurazione 3, è possibile effettuare due diversi ragionamenti ovvero:

1. pressione di rigenerazione costante variando la concentrazione di ammoniacca;
2. concentrazione di ammoniacca costante variando la pressione di rigenerazione.

Ragionando a pari pressione di rigenerazione e aumentando la concentrazione di ammoniacca dal 10% al 20%, ovvero considerando i grafici disposti sulla stessa riga nelle figure precedentemente citate (Caso 1 vs Caso 4, Caso 2 vs Caso 5, Caso 3 vs Caso 6), è possibile effettuare le presenti considerazioni:

- il consumo del “*Chilling Plant*” diminuisce in quanto all'aumentare della concentrazione di ammoniacca diminuisce la quantità di liquido circolante nell'impianto e quindi diminuiscono i consumi relativi alla refrigerazione di quest'ultimo;
- il consumo della sezione di compressione della CO₂ rimane ovviamente inalterato dato che adesso si sta ragionando a pari pressione di rigenerazione;
- il consumo della sezione di raffreddamento dei gas combusti “*Exhausts cooling*” rimane invariato in tutti i casi analizzati (vedi paragrafo 5.1);

- il consumo della sottosezione “*ABS-RGN-WT*” diminuisce in quanto all’aumentare della concentrazione di ammoniaca diminuisce la portata di liquido circolante e quindi diminuiscono i consumi relativi alle pompe e agli air coolers che sono presenti in tale sottosezione;
- il consumo del “*Power Block*” diminuisce perché, all’aumentare della concentrazione di ammoniaca, diminuendo la portata di liquido circolante e soprattutto aumentando la concentrazione di tutte le specie chimiche da rigenerare, diminuisce la richiesta termica della soluzione entrante nel rigeneratore e soprattutto diminuisce la temperatura necessaria per rigenerare il 90 % della CO₂.

Tali considerazioni sono valide per tutte e tre le configurazioni tranne per il confronto tra Caso 1 e Caso 4 effettuato sulla terza configurazione ad una pressione media di 10 bar, dove si riscontra un aumento del consumo del power block passando da concentrazione di ammoniaca del 10 % al 20 %. Ciò è dovuto al fatto che si riscontra una inversione dei carichi termici sulle due colonne di rigenerazione. In particolare, se nel caso 1- caso 2 - caso 3 - caso 5 - caso 6 si osserva che la richiesta termica maggiore è sulla colonna a bassa pressione e quindi bassa temperatura, nel caso 4 avviene invece il contrario ovvero la richiesta termica è maggiore sulla colonna di alta pressione e quindi alta temperatura; quindi essendo maggiore la richiesta termica ad alta temperatura, aumenta il consumo elettrico del power block rispetto all’omologo caso 1 con concentrazione di ammoniaca pari al 10 %.

Ragionando a pari concentrazione di ammoniaca ed aumentando la pressione di rigenerazione, ovvero considerando i grafici disposti sulla stessa colonna nelle figure precedentemente citate (Caso 1 vs Caso 2 vs Caso 3 & Caso 4 vs Caso 5 vs Caso 6), è possibile effettuare le presenti considerazioni valide per tutte le configurazioni analizzate nel presente elaborato:

- il consumo del “*Chilling Plant*” aumenta leggermente in quanto all’aumentare della pressione di rigenerazione, aumenta anche la temperatura di rigenerazione, e quindi il flusso termico da smaltire per lo scambiatore di calore *HX22*, che raffredda la soluzione rigenerata fino a 7 °C, aumenta poiché in ingresso allo scambiatore di calore arriva un flusso sempre più caldo man mano che aumenta pressione di *RGN*;
- il consumo della sezione di compressione della CO₂ ovviamente diminuisce all’aumentare della pressione di rigenerazione;

- il consumo della sezione di “*Exhausts cooling*” rimane invariato in tutti i casi analizzati (vedi paragrafo 5.1);
- il consumo della sottosezione “*ABS-RGN-WT*” aumenta in quanto aumenta la potenza elettrica richiesta dalla pompa *PM22* che deve portare la soluzione da rigenerare da 1 bar fino alla pressione di rigenerazione;
- il consumo del Power Block aumenta perché, nonostante la richiesta termica della soluzione da rigenerare rimanga inalterata all’aumentare della pressione di rigenerazione²⁷, aumenta la temperatura di rigenerazione e quindi aumenta la qualità del vapore da spillare con un conseguente aumento del $\Delta h_{\text{espansione}}$ perso dalla turbina a vapore.

²⁷ La richiesta termica non è influenzata dalla pressione ma unicamente dalla quantità di liquido da rigenerare e quindi dalla concentrazione di ammoniacca nel *LEAN*.

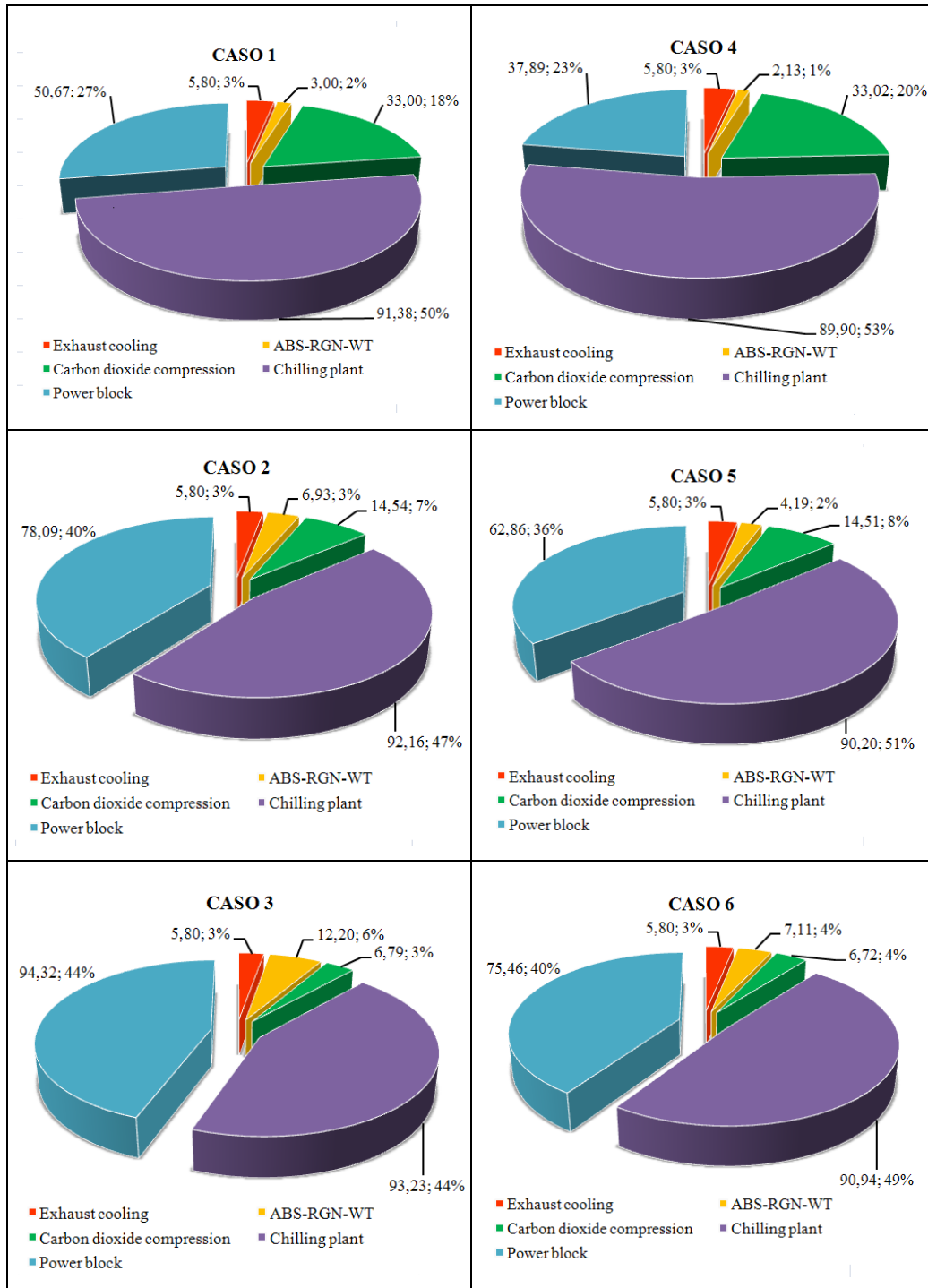


Figura 7.1 - (Colonna sinistra: $C_{NH3-LEAN}=10\%$; Colonna destra: $C_{NH3-LEAN}=20\%$; Dall'alto verso il basso per ogni colonna : 5 bar-20 bar-40 bar) - Confronto tra i consumi dello sottosezioni dell'impianto di cattura espressi rispettivamente in MW_{el} ed in percentuale relativi alle 6 prove effettuate con la configurazione 1.

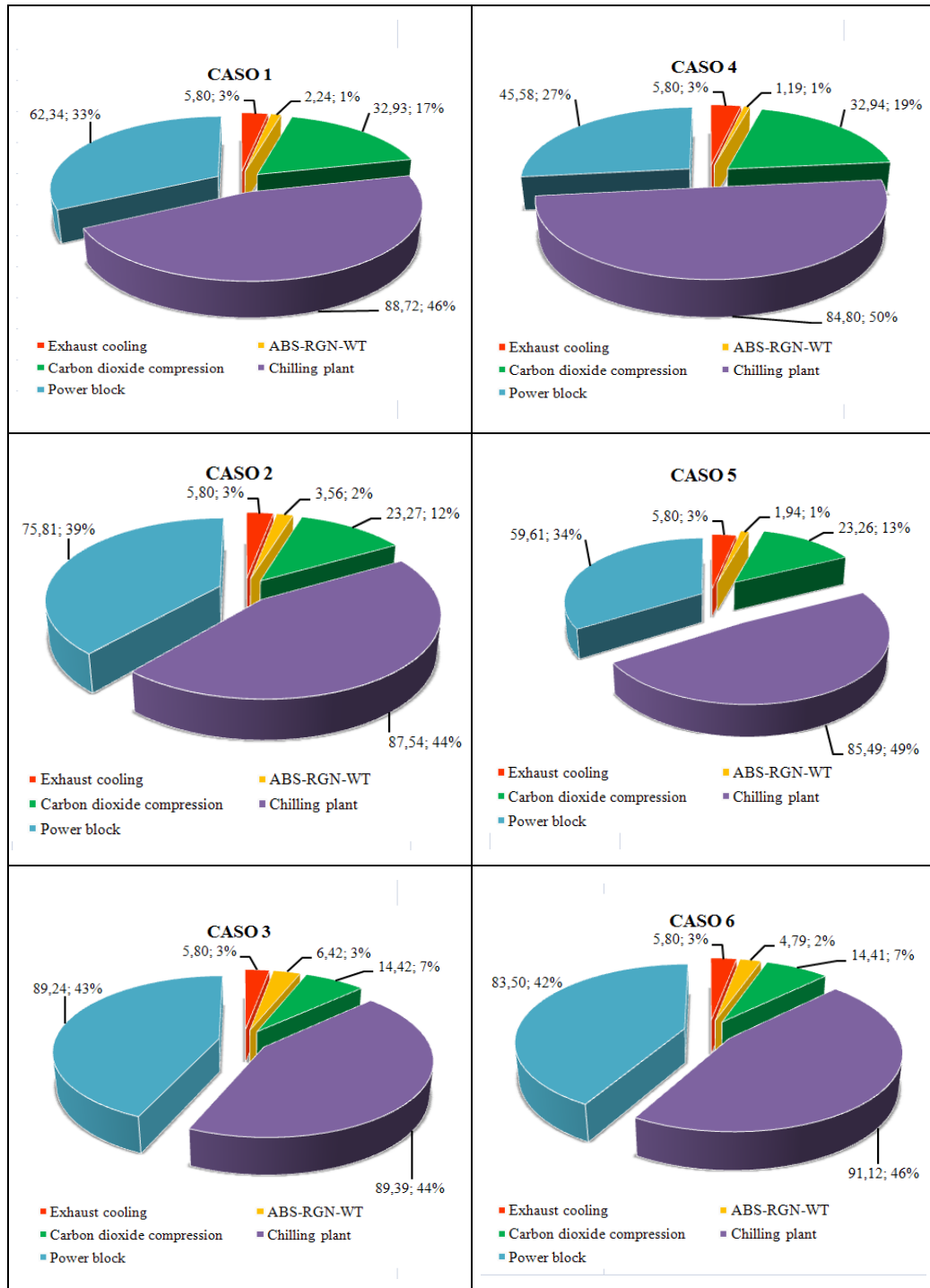


Figura 7.2 - (Colonna sinistra: $C_{NH3-LEAN}=10\%$; Colonna destra: $C_{NH3-LEAN}=20\%$; Dall'alto verso il basso per ogni colonna :5 bar-10 bar-20 bar) - Confronto tra i consumi delle sottosezioni dell'impianto di cattura espressi rispettivamente in MW_{el} ed in percentuale relativi alle 6 prove effettuate con la configurazione 2.

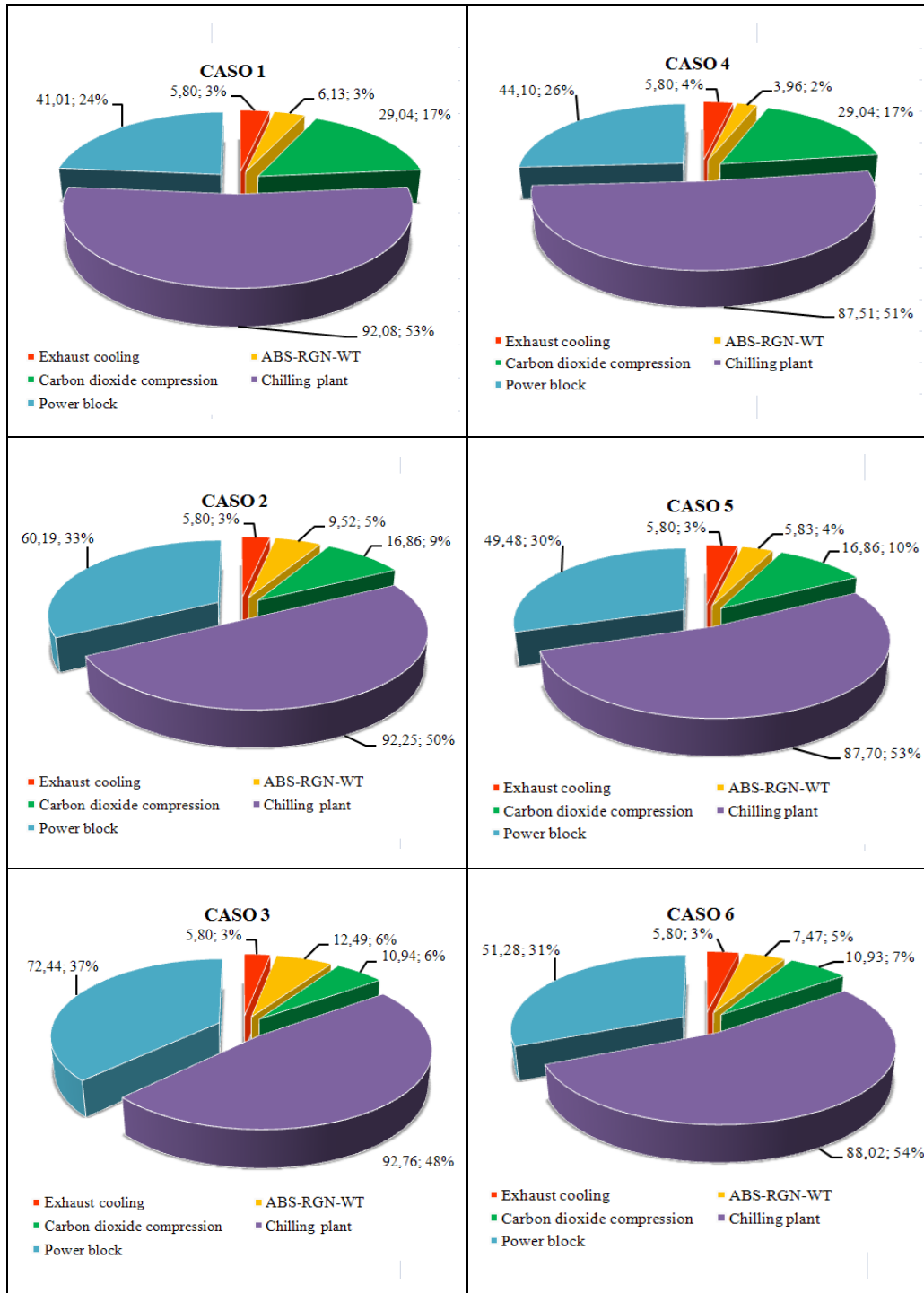


Figura 7.3 - (Colonna sinistra: $C_{NH3-LEAN}=10\%$; Colonna destra: $C_{NH3-LEAN}=20\%$; Dall'alto verso il basso per ogni colonna : 10 bar-20 bar-30 bar) - Confronto tra i consumi delle sottosezioni dell'impianto di cattura espressi rispettivamente in MW_{el} ed in percentuale relativi alle 6 prove effettuate con la configurazione 3.

7.2 Analisi dello SPECCA e delle emissioni di NH₃

Adesso ci si pone l'obiettivo di analizzare i parametri prestazionali relativi alle tre diverse configurazioni analizzate nel presente lavoro di tesi, ovvero lo SPECCA e le emissioni di ammoniaca. Riguardo a queste ultime è bene precisare che non sono le reali emissioni atmosferiche al camino ma si riferiscono alle emissioni di NH₃ a valle della sezione di lavaggio posta in testa alla sezione di assorbimento, prima che i fumi trattati vadano alla successiva sezione di lavaggio acido per raggiungere il limite prefissato pari a 10[mg/Nm³]_{@6%O₂-secco}.

Osservando la Figura 7.4 relativa alla configurazione 1, Figura 7.5 relativa alla configurazione 2 e la Figura 7.6 relativa alla configurazione 3, è possibile effettuare due diversi ragionamenti :

1. pressione di rigenerazione costante variando la concentrazione di ammoniaca;
2. concentrazione di ammoniaca costante variando la pressione di rigenerazione.

Ragionando a pari pressione di rigenerazione e aumentando la concentrazione di ammoniaca dal 10% al 20%, ovvero considerando le barre con colori diversi nelle figure precedentemente citate, è possibile effettuare le presenti considerazioni:

- lo SPECCA diminuisce in quanto diminuiscono i consumi elettrici relativi alle sottosezioni di “*CHILLING PLANT(4)*”, “*ABS-RGN-WT(2)*”, “*POWER BLOCK*” mentre rimangono inalterati i consumi relativi alle sottosezioni “*CO₂ COMPRESSION(3)*” e “*EXHAUSTS COOLING(1)*” per le considerazioni esposte nel paragrafo 7.1;
- le emissioni di ammoniaca aumentano perché è stato mostrato nel paragrafo 3.4 che all'aumentare della concentrazione di ammoniaca aumenta la possibilità che quest'ultima non reagisca con la CO₂ e quindi lasci la sezione di assorbimento con il flusso gassoso destinato alla successiva sezione di lavaggio e rimozione dell'NH₃.

Effettuando una distinzione tra le diverse configurazioni analizzate si possono osservare le presenti considerazioni:

- *Configurazione 1* → Tutte le prove analizzate presentano delle emissioni di ammoniaca superiori ai $100 \text{ [mg/Nm}^3\text{]}_{@6\%O_2\text{-secco}}$ e questo significa che, per i ragionamenti esposti nel capitolo 5, la pompa *PM23* assorbe il massimo stabilito pari ad $1 \text{ MW}_{\text{el-netto}}$; quindi dovrà essere prevista una opportuna quantità di acido solforico aggiuntiva nella successiva sezione “*AMMONIA REMOVAL(5)*” rispetto al caso base che prevede di portare le emissioni da 100 a $10 \text{ [mg/Nm}^3\text{]}_{@6\%O_2\text{-secco}}$ ²⁸;
- *Configurazione 2* → Tutte le prove analizzate presentano delle emissioni di ammoniaca pari a $100 \text{ [mg/Nm}^3\text{]}_{@6\%O_2\text{-secco}}$ e questo significa che, per i ragionamenti esposti nel capitolo 5, la pompa *PM23* assorbe meno di $1 \text{ MW}_{\text{el-netto}}$ e quindi è possibile raggiungere agevolmente il limite di emissioni di ammoniaca con tale configurazione impiantistica;
- *Configurazione 3* → Tutte le prove analizzate con concentrazione di ammoniaca nella soluzione *LEAN* pari al 10 % presentano delle emissioni di ammoniaca pari a $100 \text{ [mg/Nm}^3\text{]}_{@6\%O_2\text{-secco}}$ e questo significa che, per i ragionamenti esposti nel capitolo 5, la pompa *PM23* assorbe meno di 1 MW_{el} raggiungendo agevolmente il limite di emissioni prefissato. Al contrario, tutte le prove analizzate con concentrazione di ammoniaca nella soluzione *LEAN* pari al 20 % presentano delle emissioni di ammoniaca superiori ai $100 \text{ [mg/Nm}^3\text{]}_{@6\%O_2\text{-secco}}$ e questo significa che la pompa *PM23* assorbe il massimo stabilito pari a $1 \text{ MW}_{\text{el-netto}}$. Quindi, nel caso di concentrazione pari al 20 %, dovrà essere prevista una opportuna quantità di acido solforico aggiuntiva nella successiva sezione “*AMMONIA REMOVAL(5)*” rispetto al caso con concentrazione di ammoniaca pari al 10 % visti i diversi livelli di emissioni di ammoniaca riscontrati;

²⁸ $10 \text{ [mg/Nm}^3\text{]}_{@6\%O_2\text{-secco}}$ rappresenta il limite di emissioni di ammoniaca in atmosfera che si è scelto di adoperare nel presente lavoro di tesi.

Le considerazioni appena effettuate sullo SPECCA sono valide per tutte e tre le configurazioni mentre le considerazioni sulle emissioni di ammoniaca sono differenti e sono state proprio per questo motivo differenziate nella discussione.

Ragionando invece a pari concentrazione di ammoniaca e aumentando la pressione di rigenerazione, ovvero considerando le barre dello stesso colore nelle figure precedentemente citate, è possibile effettuare le presenti considerazioni:

- lo SPECCA aumenta in quanto nonostante diminuiscano i consumi della sottosezione “*CO2 COMPRESSION(3)*” dall’altra parte aumentano sia i consumi elettrici relativi alle sottosezioni di “*CHILLING PLANT(4)*” e “*ABS-RGN-WT(2)*” e in maniera ancora più marcata i consumi relativi “*POWER BLOCK*” per le considerazioni esposte nel paragrafo 7.1;
- le emissioni di ammoniaca rimangono pressoché inalterate al variare della pressione di rigenerazione in quanto quest’ultima non influenza in alcun modo la sezione di assorbimento e quindi le relative emissioni di ammoniaca gassosa.

Le considerazioni appena effettuate sulle emissioni di ammoniaca sono le medesime per le tre configurazioni analizzate. Al contrario le considerazioni effettuate sullo SPECCA sono valide per tutte le configurazioni tranne che per i tre casi relativi alla terza configurazione con concentrazione di ammoniaca nella soluzione *LEAN* pari al 20 %.

In tali particolari casi, si riscontra una diminuzione dello SPECCA all’aumentare della pressione di rigenerazione. Tale differente andamento può essere spiegato analizzando le richieste termiche delle due colonne di rigenerazione. In particolare, all’aumentare della pressione di rigenerazione, si osserva una inversione della richiesta termica delle due colonne con una diminuzione della richiesta termica della prima colonna ed un conseguente aumento della richiesta termica della seconda colonna. Essendo quindi richiesto, man mano che aumenta la pressione media di rigenerazione, più calore nella colonna ad alta temperatura e meno calore nella colonna di bassa temperatura, ciò provoca un aumento dei consumi elettrici del power block portando ad una significativa riduzione della SPECCA come si può notare in Figura 7.6.

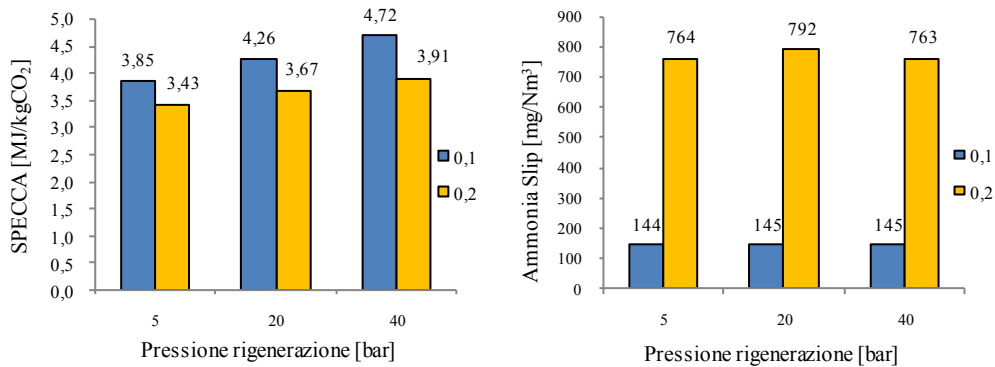


Figura 7.4 - Prestazioni delle 6 prove effettuate per la configurazione 1

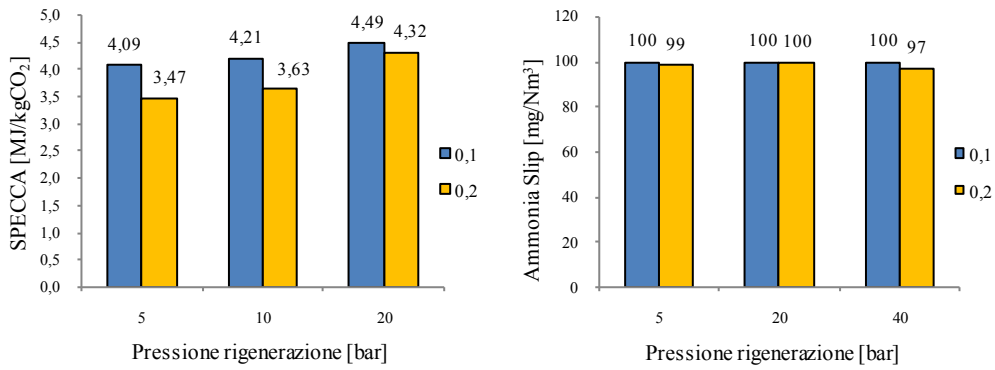


Figura 7.5 - Prestazioni delle 6 prove effettuate per la configurazione 2

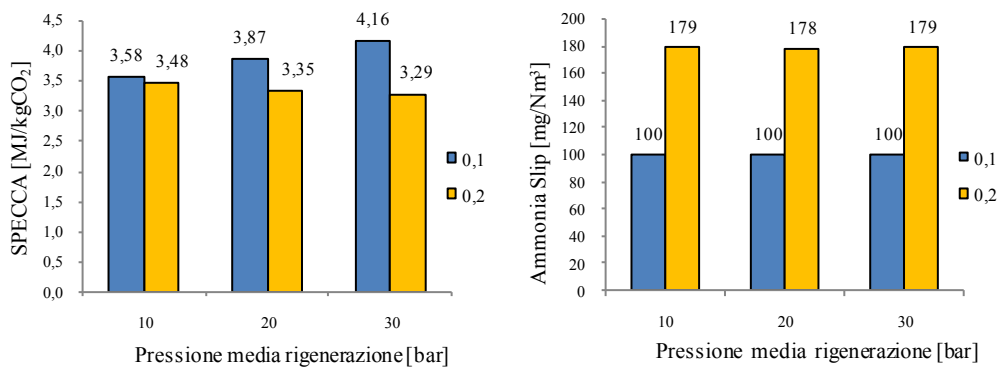


Figura 7.6 - Prestazioni delle 6 prove effettuate per la configurazione 3

8. CONCLUSIONI E LAVORI FUTURI

Il sistema di cattura dell'anidride carbonica mediante soluzione acquosa di ammoniaca, descritto nel presente elaborato, mostra risultati promettenti. Infatti, rispetto alla tecnologia MEA, riferimento nel campo della cattura dell'anidride carbonica post-combustione, mostra valori dello SPECCA decisamente inferiore. Mentre la MEA, nelle migliori condizioni, fornisce uno SPECCA pari a 4,35 MJ/kgCO₂ [22], con la tecnologia CAP si può arrivare ad avere valori di SPECCA pari a 3,43 MJ/kgCO₂ con la configurazione 1, 3,47 MJ/kgCO₂ con la configurazione 2 e 3,29 MJ/kgCO₂ con la configurazione 3. È bene precisare che tali valori dello SPECCA rappresentano un ottimo relativo alle sole prove effettuate nel presente elaborato e non ad un ottimo assoluto; lavori futuri su tale tecnologia ampliaranno il numero di prove effettuate variando tutti i parametri di progetti delle singole sezioni, con l'obiettivo di trovare dei valori ottimi dello SPECCA all'interno di un numero maggiore di prove.

Inoltre, a detta di Alstom [5], depositaria di numerosi brevetti riguardanti il sistema CAP, un ulteriore vantaggio di tale tecnologia è la minor richiesta energetica per la rigenerazione della soluzione ricca di CO₂ rispetto alla tecnologia basata sulle ammine. Un ulteriore vantaggio del sistema CAP rispetto al sistema MEA è di operare ad alte pressioni di rigenerazione in modo da ridurre i consumi energetici della sezione di compressione dell'anidride carbonica. Rispetto a quanto dichiarato, nel presente lavoro di tesi si è mostrato che per le configurazioni 1 e 2, ad entrambe le concentrazioni di NH₃ considerate, e per la configurazione 3 alla sola concentrazione del 10%, risulta più conveniente operare a basse pressioni di rigenerazione mentre i casi analizzati con concentrazione di ammoniaca pari al 20 %, sempre relativamente alla configurazione 3, mostrano una diminuzione dello SPECCA all'aumentare della pressione di rigenerazione, in linea con le dichiarazioni della società Alstom. In virtù di quanto detto, lavori futuri su tale configurazione impiantistica saranno incentrati sulla ottimizzazione del processo con due colonne di rigenerazione in quanto tale assetto mostra risultati promettenti in termini di SPECCA.

Rimane sempre presente il problema delle fughe di ammoniaca, che si è cercato di minimizzare dividendo il flusso di ricircolo nella sezione di assorbimento in due flussi separati diretti al centro ed in testa alla colonna *ABS*; tale accorgimento impiantistico è stato implementato unicamente nella configurazione 3. Il confronto immediato da effettuare, riguardo quanto appena detto, è tra le emissioni di NH_3 della configurazione 1 e della configurazione 3 in quanto quest'ultima, nella sezione di assorbimento, differisce dalla prima unicamente per l'aggiunta della frazione di ricircolo in testa alla colonna *ABS* mentre presenta la stessa sezione di rimozione dell'ammoniaca dai fumi trattati. Infatti la configurazione 3 mostra delle emissioni di ammoniaca nettamente più basse rispetto alla configurazione 1 (vedi Figura 7.4 e Figura 7.6). La configurazione 2 brevettata dalla Alstom, invece, sembrerebbe essere la migliore per ridurre le fughe di ammoniaca in quanto con una relativamente bassa spesa energetica nel ribollitore *RB22* (vedi Tabella 6.8 e Tabella 6.9) consente di raggiungere agevolmente i limiti di emissioni di ammoniaca nei fumi trattati.

In futuro, per il controllo delle fughe di ammoniaca sarà preso in considerazione lo sfruttamento delle stesse per la produzione di fertilizzanti, come il solfato d'ammonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Riguardo ad altri assetti impiantistici potrebbe risultare promettente l'abbinamento della sezione di lavaggio/strippaggio dell'ammoniaca presente nella configurazione 2 con le rimanenti sezioni rappresentate nella configurazione 3. In tale maniera si potrebbe recuperare l'ammoniaca presente nei fumi trattati, portando ad un risparmio economico per l'acquisto di quest'ultima ed ad un risparmio energetico nel ribollitore *RB22* dovuto alla minor quantità di ammoniaca uscente dall'assorbitore.

Inoltre, con la soluzione a doppia colonna di rigenerazione implementata nella configurazione 3, si potrebbero ridurre i consumi annessi alla potenza elettrica persa dalla turbina a vapore come è possibile notare confrontando i consumi del "POWER BLOCK" tra la configurazione 3 e le configurazioni 1 e 2.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ENEA, "Tecnologie di cattura e sequestrazione della CO₂," 2011.
- [2] D. Bonalumi, *Cattura dell'anidride carbonica con ammoniaca acquosa a bassa temperatura in impianti a carbone esistenti.*, 2006-2007, Tasi di Laurea Magistrale.
- [3] L.H.J. Schneidersa, J.P.M. Niedererb, P.H.M.Ferona, and G.F. Versteegb M.R.M. Abu-Zahraa, "CO₂ capture from power plants part i. a parametric study of the technical performance based on monoethanolamine," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2007.
- [4] T. P. Filburn, M. L. Gray, S. W. Hedges, J. S. Hoffman, and H. W. Pennline. D. J. Fauth, "Development of novel CO₂ adsorbents for capture of CO₂ from flue gas," 2007, <http://www.osti.gov/>.
- [5] Alstom Power, "Chilled Ammonia Proces for CO₂ capture," 2006.
- [6] G.Valenti, D.Bonalumi, and E.Macchi, "A parametric investigation of the Chilled Ammonia Process from energy and economic perspectives," *Fuel*, 2011.
- [7] Jody Black et al., "CCS project: Chilled Ammonia process at the AEP Mountaineer Plant," 2010.
- [8] AspenTech. [Online]. <http://www.aspentech.com/products/aspen-plus.aspx>
- [9] K.Thomsen and P.Rasmussen, "Modeling of vapor-liquid-solid equilibrium in gas-aqueous electrolyte systems," *Chemical Engineering Science*, 1999.
- [10] P.Debye and E.Hückel, "The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena.," *Physikalische Zeitschrift*, no. 24, 1923.

- [11] D.S.Abrams and J.M.Prausnitz, "Statistical thermodynamics of liquid mixture: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible system," *AIChE*, 1975.
- [12] V.Darde, K.Thomsen, W.J.M.Van Well, and E.H.Stenby, "Chilled ammonia process for CO₂ capture," *Energy Procedia*, 2009.
- [13] H. Bai and A.C. Yeh, "Removal of greenhouse gas by ammonia scrubbing," *American Chemical Society*, 1997.
- [14] H. Bai A.C. Yeh, "Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce co₂ greenhouse gas emissions," *The Science of the Total Environment*, 1999.
- [15] Kevin P. Resnik, Kathy Rygle, Henry W. Pennline James T. Yeh, "Semi-batch absorption and regeneration studies for CO₂ capture by aqueous ammonia," *Elsevier*, 2005.
- [16] V.Darde et al., "Comparison of two electrolyte models for the carbon capture with aqueous ammonia," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, p. 12, 2012.
- [17] G.Valenti et al., "Alternative layouts for the carbon capture with the Chilled Ammonia Process," in *GHGT 11*, Kyoto, 2012.
- [18] REFPROP. [Online]. <http://www.nist.gov/srd/nist23.cfm>
- [19] THE EUROPEAN COMMISSION. (2012, Febbraio) [Online]. <http://eur-lex.europa.eu>
- [20] F.Kozak, APetig, E.Morris, R.Rhudy, and D.Thimsen, "Chilled Ammonia Process for CO₂ Capture," *Energy Procedia*, 2009, Alstom Power.
- [21] Rahul Anantharaman et al., "European best practice guidelines for assessment of CO₂ capture technologies," Progetto 2011.

- [22] Bonalumi Davide, *Thermo-economic investigation of aqueous ammonia compared to amine carbon capture for coal-fired power plants.*, 2012, Tesi di dottorato.
- [23] T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, and R. D.Srivastava J. D. Figueroa, "Advances in CO₂ capture technology-the u.s. department of energy's carbon sequestration program.," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2007.
- [24] J.T.Yeh, K.P.Resnik, K.Rygle, and H.W.Pennline, "Semi-batch absorption and regeneration studies for CO₂ capture by aqueous ammonia," *Fuel Processing Technology*, 2005.
- [25] S.Campanari, P.Chiesa, and G.Manzolini, "CO₂ capture from combined cycles integrated with Molten Carbonate Fuel Cells," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010.

PUBBLICAZIONI

Di seguito vengono riportate le pubblicazioni effettuate dall'autore del presente elaborato di tesi in merito alla cattura dell'anidride carbonica mediante soluzione acquosa di ammoniaca.

- G.Valenti, D.Bonalumi, P.Fosbøl, E.Macchi, K.Thomsen, D.Gatti, “*Alternative layouts for the carbon capture with the Chilled Ammonia Process*”, presentato come “*oral presentation*” all’International Conference on Greenhouse Gas Technologies, GHGT-11, Novembre 2012, Kyoto - <http://www.ghgt.info>.

ALLEGATO 1 - NOMENCLATURA

Sigle componenti

ABS (o anche AB)	Absorber
AC	Air Cooler
CC	Contact Cooler
CM	Compressor
EC	Exhausts Cooling
FGD	Flue Gas Desulfurization
FN	Fan
HC	Hydrocyclone
HX	Heat Exchanger
LEAN	Soluzione rigenerata
PM	Pump
PR	Purge
RB	Reboiler
RCP	Heat Recovery
RGN (o anche RG)	Regenerator
RICH	Soluzione da rigenerare
STR	Stripper
WK	Water knockout
WT	Wash Tower

Acronimi

ASU	Air Separation Unit
CAP	Chilling ammonia Process
CCS	Carbon Capture and Storage
COP	Coefficient Of Performance
DEA	DiEtanoloAmmine
DOE	U.S. Department Of Energy
DTU	Technical University of Denmark
EBTF	European Benchmark Task Force
ECBM	Enhanced Coal Bed Methane
EGR	Enhanced Gas Recovery
EOR	Enhanced Oil Recovery
HRSG	Heat Recovery Steam Generator
IEA	International Energy Agency
IGCC	Integrated gasification combined cycle
MDEA	MetilDiEtanoloAmmine
MEA	MonoEtanoloAmmine
NETL	National Energy Technology Laboratory
NRTL	Non Random Two Liquid
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
SPECCA	Specific Primary Energy Consumption for CO ₂ Avoided
UNIQUAC	UNIversal QUAsi Chemical theory
USA	United States of America
WGS	Water Gas Shift

Simboli

\dot{m}_R	Portata ridotta
$C_{NH_3}^{LEAN}$	Concentrazione di ammoniaca nel LEAN
N_R	Numero di giri ridotto
E	Emissioni specifiche CO ₂ [kgCO ₂ /MWh _{el}]
g	Energia libera di Gibbs specifica molare[J/mole]
G	Energia libera di Gibbs [kJ]
HD	Heat Duty [MW _{th}]
HD _{spec}	Heat Duty specifico [MJ/kgCO ₂]
K	Fattore Stechiometrico [moli/moli]
n	Numero di moli
N	Numero di giri [rpm]
P _{el}	Potenza elettrica [MW _{el}]
R	Costante universale dei gas [8,314472 J/(K mol)]
x	Frazione molare[moli _i / moli _{TOTALE}]
y	Frazione massica [massa _i / massa _{TOTALE}]
β	Rapporto di compressione
γ	Coefficiente di attività
ε _{CO2}	Efficienza di cattura della CO ₂ [%]
η _{el}	Rendimento elettrico netto [%]

ALLEGATO 2 - PARAMETRI GENERALI

Parameter	Unit	Value	Parameter	Unit	Value
<u>Air coolers</u>			<u>Heat exchangers</u>		
Fluid end temperature	°C	25	Minimum temperature difference	°C	5
Relative pressure drop	%	1	<u>Low pressure steam turbine</u>		
Specific electric consumption	$MW_e MW_{th}^{-1}$	0.0159	Inlet pressure	bar	4,5
<u>Ambient air</u>			Inlet temperature	°C	306
Temperature	°C	15	Outlet pressure	bar	0,05
<u>Chilling plant</u>			Outlet vapor title	%	93
Coefficient of performance	$MW_{th} MW_e^{-1}$	5	Outlet velocity	$m s^{-1}$	250
Specific electric consumption	$MW_e MW_{th}^{-1}$	0.20	Generator efficiency	%	98
<u>Columns</u>			<u>Motors</u>		
Contact cooler pressure drop	bar	0,01	Electro-mechanical efficiency	%	95
Other column pressure drop	bar	0,03	<u>Pumps</u>		
<u>Compressors</u>			Hydraulic efficiency	%	85
Isentropic efficiency	%	85	<u>Reboiler</u>		
Last compressor end pressure	bar	80	Steam superheated temperature	°C	5
<u>Fans</u>			Steam subcooled temperature	°C	0
Forced fan end pressure	bar	1,08	<u>Reference power plant</u>		
Induced fan end pressure	bar	1,04	Net electric power	MW_e	754
Isentropic efficiency	%	90	Net electrical efficiency, $\eta_{el,RIF}$	%	45,5
<u>Exhausts</u>			Specific CO ₂ emission, E_{RIF}	$kg_{CO_2} MWh_e^{-1}$	763
Mass flow rate	$kg s^{-1}$	782	<u>Pipeline</u>		
Pressure	bar	1.04	Delivery pressure	bar	110
Temperature	°C	50	<u>Targets</u>		
Composition:	% (vol. wet)		Carbon capture efficiency, ε_{CO_2}	%	90
CO ₂		13,73	Max ammonia slip (vol. dry)		
Inert (Ar, N ₂ , O ₂)		76,54	Treated gas	$mg Nm^{-3}_{6\%O_2}$	10
H ₂ O		9,73	Compressed carbon dioxide	ppmv	5

ALLEGATO 3 - INDICE DELLE FIGURE

Figura 1.1 - Emissioni globali di CO ₂ (IEA, 2011).....	2
Figura 1.2 - Tecnologie di cattura della CO ₂ (ENEA, 2011)	3
Figura 1.3 - Schema d'impianto a cui ci si è ispirati per la configurazione 1 [5].9	
Figura 1.4 - Schema d'impianto a cui ci si è ispirati per la configurazione 2 [7]	10
Figura 1.5 - (Dall'alto verso il basso) Configurazione 1, Configurazione 2, Configurazione 3	12
Figura 2.1 - Diagramma di fase del sistema NH ₃ -H ₂ O-CO ₂ da 0 a 100°C [12] .14	
Figura 2.2 - Apparato sperimentale adoperato da Bai e Yeh [13]	16
Figura 2.3 - Efficienza di rimozione della CO ₂ [13].....	17
Figura 2.4 - Proposta di un possibile impianto per la cattura della CO ₂ [13]	18
Figura 2.5 - Absorption Capacity vs Operating temperature [14]	19
Figura 3.1 - Schema d'impianto della sezione di assorbimento.....	22
Figura 3.2 - Diagramma di fase del sistema CO ₂ -H ₂ O-NH ₃ [12]	25
Figura 3.3 - Influenza della variazione del numero di piatti sull'efficienza di cattura.....	27
Figura 3.4 - Influenza della variazione del numero di piatti sulle fughe di ammoniaca e sulla temperatura di uscita dei gas trattati.....	27
Figura 3.5 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa alla colonna <i>ABS</i> sulle fughe di ammoniaca e sull'efficienza di cattura	29
Figura 3.6 - Influenza della variazione della concentrazione di ammoniaca nel LEAN sull'efficienza di cattura e sulle fughe di ammoniaca.....	30
Figura 3.7 - Influenza della variazione del fattore stechiometrico sull'efficienza di cattura per quattro diverse concentrazioni (5 % - 10 % - 15 % - 20 %)	32
Figura 3.8 - Influenza della variazione del fattore stechiometrico sulle fughe di ammoniaca per quattro diverse concentrazioni (5 % - 10 % - 15 % - 20 %).....	33

Figura 3.9 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa alla colonna ABS sull'efficienza di cattura per quattro diverse concentrazioni di NH_3	34
Figura 3.10 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa alla colonna ABS sulle perdite di ammoniaca per quattro diverse concentrazioni di NH_3	35
Figura 3.11 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa alla colonna ABS sulla temperatura di uscita dei gas trattati per quattro diverse concentrazioni di NH_3	36
Figura 3.12 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa ad ABS sull'efficienza di cattura per concentrazione di ammoniaca pari al 5%	37
Figura 3.13 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa ad ABS sulle fughe di ammoniaca per concentrazione di ammoniaca pari al 5 % .	37
Figura 3.14 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa ad ABS sull'efficienza di cattura con concentrazione di ammoniaca pari al 10%..	39
Figura 3.15 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa ad ABS sulle fughe di NH_3 con concentrazione di ammoniaca pari al 10%.....	40
Figura 3.16 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa ad ABS sull'efficienza di cattura con concentrazione di ammoniaca pari al 15 % .	41
Figura 3.17 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa ad ABS sulle fughe di ammoniaca con concentrazione di ammoniaca pari al 15 %	42
Figura 3.18 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa ad ABS sull'efficienza di cattura con concentrazione di ammoniaca pari al 20 % .	43
Figura 3.19 - Influenza della variazione della frazione di ricircolo in testa ad ABS sulle fughe di ammoniaca con concentrazione di ammoniaca pari al 20 %	44
Figura 4.1 - Schema d'impianto della sezione di rigenerazione.....	48
Figura 4.2 - Influenza della pressione e della temperatura di rigenerazione sull'efficienza di rigenerazione della CO_2 e sulle fughe di ammoniaca	53

Figura 4.3 - Curva di espansione, nel diagramma entalpia-entropia, della turbina di bassa pressione, da cui viene estratto il vapore. Il rombo mostra un esempio di temperatura con rigenerazione pari a 120 °C [17]	55
Figura 4.4 - Rapporto tra la perdita di potenza elettrica e la potenza termica richiesta dal reboiler in funzione della temperatura di rigenerazione. Il rombo mostra un esempio con temperatura di rigenerazione pari a 120 °C [17].....	56
Figura 4.5 - Sezione di compressione	58
Figura 4.6 - Risultati globali per la sezione di compressione e rigenerazione....	60
Figura 4.7 - Sezione di rigenerazione della terza configurazione.....	64
Figura 4.8 - Sezione di compressione della terza configurazione.....	65
Figura 5.1 - Sezione di raffreddamento dei flow gas	68
Figura 5.2 - Sezione di rimozione dell'ammoniaca in testa alla sezione di assorbimento	69
Figura 5.3 - Fughe di NH ₃ vs portata H ₂ O lavaggio/portata NH ₃ ingresso nella sezione di lavaggio	70
Figura 5.4 - Efficienza di cattura NH ₃ vs portata H ₂ O lavaggio/portata NH ₃ ingresso nella sezione di lavaggio	71
Figura 5.5 - Sezione di lavaggio e di strippaggio dell'ammoniaca nel configurazione 2.....	73
Figura 5.6 - Perdite di ammoniaca vs portata massica H ₂ O lavaggio/portata massica NH ₃ in ingresso nella sezione rimozione e strippaggio dell'ammoniaca presente nella config. 2	74
Figura 5.7 - Heat Duty specifico in funzione del rapporto tra la portata massica di acqua di lavaggio e la portata massica di ammoniaca entrante nella sezione di strippaggio.....	75
Figura 5.8 - Sezione di lavaggio in testa all'isola di rigenerazione	76
Figura 5.9 - Perdite di ammoniaca vs portata H ₂ O lavaggio/portata NH ₃ ingresso nella sezione di lavaggio sul'isola di rigenerazione.....	77
Figura 6.1 - Configurazione 1	85
Figura 6.2 - Configurazione 2	90
Figura 6.3 - Configurazione 3	95

Figura 7.1 - (Colonna sinistra: $C_{\text{NH}_3\text{-LEAN}}=10\%$; Colonna destra: $C_{\text{NH}_3\text{-LEAN}}=20\%$; Dall'alto verso il basso per ogni colonna : 5 bar-20 bar-40 bar) - Confronto tra i consumi dello sottosezioni dell'impianto di cattura espressi rispettivamente in MW_{el} ed in percentuale relativi alle 6 prove effettuate con la configurazione 1....
..... 102

Figura 7.2 - (Colonna sinistra: $C_{\text{NH}_3\text{-LEAN}}=10\%$; Colonna destra: $C_{\text{NH}_3\text{-LEAN}}=20\%$; Dall'alto verso il basso per ogni colonna :5 bar-10 bar-20 bar) - Confronto tra i consumi dello sottosezioni dell'impianto di cattura espressi rispettivamente in MW_{el} ed in percentuale relativi alle 6 prove effettuate con la configurazione 2.
..... 103

Figura 7.3 - (Colonna sinistra: $C_{\text{NH}_3\text{-LEAN}}=10\%$; Colonna destra: $C_{\text{NH}_3\text{-LEAN}}=20\%$; Dall'alto verso il basso per ogni colonna : 10 bar-20 bar-30 bar) - Confronto tra i consumi dello sottosezioni dell'impianto di cattura espressi rispettivamente in MW_{el} ed in percentuale relativi alle 6 prove effettuate con la configurazione 3.
..... 104

Figura 7.4 - Prestazioni delle 6 prove effettuate per la configurazione 1..... 108

Figura 7.5 - Prestazioni delle 6 prove effettuate per la configurazione 2..... 108

Figura 7.6 - Prestazioni delle 6 prove effettuate per la configurazione 3..... 108

ALLEGATO 4 - INDICE DELLE TABELLE

Tabella 3.1 - Composizione e proprietà termodinamiche dei gas entranti nell'isola di assorbimento dell'anidride carbonica.	21
Tabella 3.2 - Razioni chimiche presenti nel modello termodinamico	24
Tabella 3.3 - Solidi che si formano durante il processo di assorbimento	25
Tabella 3.4 - Composizione apparente <i>LEAN</i>	26
Tabella 3.5 - Valori del fattore stechiometrico per cui si cattura circa il 90 % della CO ₂ con concentrazioni di ammoniaca pari al 5 % - 10 % - 15 % - 20 %	34
Tabella 3.6 - Perdite di ammoniaca e frazione di ricircolo in testa ad ABS per concentrazione di ammoniaca pari al 5 % ed efficienza di cattura pari al 90%..	38
Tabella 3.7 - Perdite di ammoniaca e frazione di ricircolo in testa ad ABS per concentrazione di ammoniaca pari al 10 % e cattura pari al 90 %	40
Tabella 3.8 - Risultati per le quattro concentrazioni analizzate	45
Tabella 4.1 - Risultati con 3 piatti all'interno della colonna di rigenerazione	51
Tabella 4.2 - Risultati con 5 piatti all'interno della colonna di rigenerazione	51
Tabella 4.3 - Risultati con 7 piatti all'interno della colonna di rigenerazione	51
Tabella 4.4 - Risultati ottenuti per ogni livello di pressione con efficienza di rigenerazione dell'anidride carbonica pari al 90 %.....	54
Tabella 4.5 - Potenza persa della turbina a vapore e dalla pompa <i>PM</i> per ogni livello di pressione di rigenerazione	57
Tabella 4.6 - Consumi della sezione di compressione	59
Tabella 4.7 - Risultati globali comprensivi della sezione di compressione e rigenerazione	59
Tabella 6.1 - Composizione e proprietà termodinamiche del flusso gassoso entrante nell'impianto di cattura dell'anidride carbonica [21].	82
Tabella 6.2 - Parametri di riferimento dell'impianto di produzione di potenza senza la sezione di rimozione dell'anidride carbonica [21].	83
Tabella 6.3 - Parametri di progetto adottati nella configurazione 1	84

Tabella 6.4 - Consumo elettrico dei singoli componenti dell'impianto di cattura della CO ₂ con concentrazione di ammoniaca nel LEAN pari a 0,1 (configurazione 1).....	86
Tabella 6.5 - Consumo elettrico dei singoli componenti dell'impianto di cattura della CO ₂ con concentrazione di ammoniaca nel LEAN pari a 0,2 (configurazione 1).....	87
Tabella 6.6 - Prestazioni relative alle 6 prove effettuate nella configurazione 1	88
Tabella 6.7 - Parametri di progetto adottati nella configurazione 2	89
Tabella 6.8 - Consumo elettrico dei singoli componenti dell'impianto di cattura della CO ₂ con concentrazione di ammoniaca nel LEAN pari a 0,1 (configurazione 2).....	91
Tabella 6.9 - Consumo elettrico dei singoli componenti dell'impianto di cattura della CO ₂ con concentrazione di ammoniaca nel LEAN pari a 0,2 (configurazione 2).....	92
Tabella 6.10 - Prestazioni relative alle 6 prove effettuate nella configurazione 2	93
Tabella 6.11 - Parametri di progetto adottati nella configurazione 3	94
Tabella 6.12 - Consumo elettrico dei singoli componenti dell'impianto di cattura della CO ₂ con concentrazione di ammoniaca nel <i>LEAN</i> pari a 0,1 (configurazione 3).....	96
Tabella 6.13 - Consumo elettrico dei singoli componenti dell'impianto di cattura della CO ₂ con concentrazione di ammoniaca nel <i>LEAN</i> pari a 0,2 (configurazione 3).....	97
Tabella 6.14 - Prestazioni relative alle 6 prove effettuate nella configurazione 3	98