

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica
“Giulio Natta”



SIMULAZIONE DINAMICA: CONTROLLO E
STARTUP DEL PROCESSO DI PURIFICAZIONE
DI GAS NATURALE DA GAS ACIDI MEDIANTE
DISTILLAZIONE CRIOGENICA

RELATORE: Prof.ssa Laura Annamaria PELLEGRINI

CORRELATORI: Ing. Stefania MOIOLI

Ing. Paolo VERGANI

Ing. Barbara PICUTTI

Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica di:

Giorgio ROGLIO Matr. n. 800636

Anno Accademico 2013 – 2014

*A Giuseppe, Giuseppe,
Francesca, Pietro e Ida*

Indice

<i>Abstract</i>	XXV
<i>Abstract (English)</i>	XXVIII
<i>Introduzione</i>	XXIX
<i>Capitolo I</i>	
<i>La purificazione del gas naturale</i>	1
<i>1.1 Lo stato dell'arte della purificazione del gas naturale</i>	2
<i>1.1.1 Processi di assorbimento chimico</i>	3
1.1.1.1 Assorbimento con alcanolammine	3
1.1.1.2 Assorbimento con soluzioni acquose di carbonati alcalini	10
1.1.1.2.1 Processi ad alta temperatura	11
1.1.1.2.1.1 Processo <i>Benfield</i>	11
1.1.1.2.1.2 Processo <i>Catacarb</i>	16
1.1.1.2.1.3 Processo <i>Flexsorb HP</i>	18
1.1.1.2.1.4 Processo Giammarco-Vetrocoke (G-V)	18
1.1.1.2.2 Processi a temperatura ambiente	21
1.1.1.2.2.1 Processo <i>Seaboard</i>	21
1.1.1.2.2.2 Processo <i>Vacuum Carbonate</i>	22
1.1.1.2.2.3 Processo <i>Vacasulf</i>	23
1.1.1.2.2.4 Processo al fosfato di tripotassio	24
1.1.1.2.2.5 Processo al fenolato di sodio	25
1.1.1.2.2.6 Processo <i>Alkacid</i>	26
1.1.1.2.2.7 Lavaggi caustici	26
1.1.1.2.2.8 Processo <i>UOP Merox</i>	28

1.1.1.2.2.9 Processo <i>Merichem</i>	29
1.1.2 <i>Processi di assorbimento fisico</i>	30
1.1.2.1 Processo <i>Rectisol</i>	32
1.1.2.2 Processo <i>Fluor Solvent</i>	34
1.1.2.3 Processo <i>Selexol</i>	34
1.1.2.4 Processo <i>Sepasoly MPE</i>	35
1.1.2.5 Processo <i>Purisol</i>	36
1.1.2.6 Processo <i>Ifpexol</i>	36
1.1.2.7 Processo <i>Estasolvan</i>	38
1.1.2.8 Processo al metilcianoacetato	38
1.1.3 <i>Processi misti di assorbimento chimico-fisico</i>	38
1.1.3.1 Processo <i>Sulfinol</i>	38
1.1.3.2 Processo <i>Amisol</i>	39
1.1.3.3 Processo <i>Selefining</i>	40
1.1.4 <i>Processi di permeazione attraverso membrane</i>	40
1.1.5 <i>Processi di adsorbimento su substrato o letti solidi</i>	43
1.1.6 <i>Separazione criogenica</i>	44
1.1.6.1 Processo <i>Ryan-Holmes</i>	47
1.1.6.2 Processo <i>Controlled Freeze Zone (CFZ)</i>	49
1.2 <i>Lo scopo del lavoro</i>	52

Capitolo II

<i>Termodinamica</i>	53
2.1 <i>Termodinamica dei composti puri</i>	54
2.1.1 <i>Equazione di stato SRK</i>	54
2.1.2 <i>Fugacità di un composto puro in fase gas e liquida</i>	58
2.1.3 <i>Fugacità di un composto solido</i>	61
2.2 <i>Termodinamica delle miscele</i>	63
2.2.1 <i>Fugacità di un composto in miscela</i>	64
2.2.2 <i>Regole di miscelazione</i>	67
2.3 <i>Equilibrio trifasico solido-liquido-vapore (SLVE)</i>	69
2.3.1 <i>L'utility "CO₂ Freeze Out"</i>	70

2.3.2 Confronto con i dati sperimentali	71
<i>Capitolo III</i>	
<i>Dinamica e controllo dei processi chimici</i>	81
3.1 Classificazione delle variabili di un processo chimico	82
3.2 Analisi dinamica	83
3.2.1 Il modello dinamico	83
3.2.2 Linearizzazione di equazioni differenziali	84
3.2.3 Variabili di scostamento	85
3.2.4 Le trasformate di Laplace	86
3.3 Funzioni di trasferimento	88
3.3.1 Funzione di trasferimento di un processo a singolo output	88
3.3.2 Matrice funzione di trasferimento: processo con outputs multipli	89
3.3.3 Analisi qualitativa della risposta dinamica: stabilità ed instabilità	90
3.4 Dinamica dei sistemi del primo ordine	91
3.4.1 Risposta dinamica ad una variazione a gradino	92
3.5 Dinamica dei sistemi del secondo ordine	93
3.5.1 Risposta dinamica ad una variazione a gradino	94
3.5.1.1 Risposta sovrasmorzata: $\zeta > 1$	94
3.5.1.2 Risposta criticamente smorzata: $\zeta = 1$	95
3.5.1.3 Risposta sottosmorzata: $\zeta < 1$	95
3.5.2 Caratteristiche della risposta sottosmorzata	96
3.5.3 Tipici sistemi del secondo ordine	97
3.6 Dinamica dei sistemi di ordine superiore	98
3.6.1 N sistemi del primo ordine in serie	99
3.6.2 Sistemi con tempo di ritardo	99
3.6.3 Sistemi con risposta inversa	100
3.7 Introduzione al controllo in retroazione (feedback-control)	101
3.7.1 Controllore proporzionale (controllore P)	103
3.7.2 Controllore proporzionale integrale (controllore PI)	103
3.7.3 Controllore proporzionale integrale derivativo (controllore PID)	104

<i>3.8 Dinamica del controllo in retroazione</i>	105
3.8.1 <i>Funzioni di trasferimento di sistemi a loop chiuso</i>	105
3.8.2 <i>Effetto dell'azione di controllo proporzionale</i>	107
3.8.3 <i>Sistemi del primo ordine</i>	107
3.8.4 <i>Sistemi del secondo ordine (servoassistenza)</i>	110
3.8.5 <i>Effetto dell'azione di controllo integrale</i>	111
3.8.6 <i>Effetto dell'azione di controllo derivativa</i>	113
3.8.7 <i>Effetto combinato delle azioni di controllo</i>	114
3.8.7.1 <i>Effetto del controllo PI</i>	114
3.8.7.2 <i>Effetto del controllo PID</i>	114
<i>3.9 Design dei sistemi di controllo in retroazione</i>	115
3.9.1 <i>Scelta del tipo di controllo in retroazione</i>	115
3.9.2 <i>Scelta dei parametri di controllo</i>	116
3.9.2.1 <i>Criteri discreti</i>	116
3.9.2.2 <i>Criteri integrali</i>	117
3.9.2.3 <i>Criteri semiempirici: il criterio di Cohen-Coon</i>	118
<i>3.10 Il controllo in anteazione (feedforward-control)</i>	119
3.10.1 <i>Logica del controllo in anteazione</i>	120

Capitolo IV

<i>Il processo</i>	123
4.1 <i>Lo schema di processo e le condizioni operative</i>	124
4.1.1 <i>Lo schema di processo</i>	124
4.1.2 <i>Simulazione del processo in Aspen HYSYS®</i>	126
4.1.3 <i>Verifica dell'assenza di congelamento nel cooler E-302</i>	127
4.1.4 <i>I prodotti</i>	128
4.2 <i>Le dimensioni delle apparecchiature</i>	129
4.3 <i>Il diagramma P&I</i>	130
4.3.1 <i>Il diagramma P&I del processo e logica di controllo proposta</i>	131

Capitolo V

<i>La simulazione dinamica</i>	135
<i>5.1 Il simulatore dinamico Aspen HYSYS® Dynamics V8.0</i>	136
<i>5.1.1 Il modello matematico</i>	136
<i>5.1.2 Le equazioni di bilancio</i>	137
5.1.2.1 Bilancio di materia	137
5.1.2.2 Bilancio di componente	138
5.1.2.3 Bilancio di energia	138
<i>5.1.3 Metodo di soluzione</i>	139
<i>5.1.4 Strategia di integrazione</i>	140
<i>5.2 Il processo: dalla simulazione steady state alla modalità dinamica</i>	140
5.2.1 Il “Dynamics Assistant”	140
5.2.2 Il flowsheet in modalità dinamica	142
5.2.2.1 Modifiche apportate alla configurazione del processo	144
5.2.2.2 Modifiche apportate alla logica di controllo	144
5.2.3 I parametri dei controllori	145
<i>5.3 Il controllo della temperatura di solidificazione della CO₂</i>	146
5.3.1 Tempo caratteristico del sistema	147
5.3.2 Perdite di carico sulle linee liquido e vapore	148
5.3.3 Analisi delle differenti logiche di controllo	149
5.3.4 Tuning del controllore	152

Capitolo VI

<i>La risposta dinamica del processo</i>	155
<i>6.1 Variazione delle condizioni operative</i>	156
6.1.1 Calo della portata di alimentazione	156
6.1.2 Calo del coefficiente di scambio del surriscaldatore E-303	162
6.1.3 Aumento della concentrazione di CO ₂ in alimentazione	165
<i>6.2 Scenari di malfunzionamento</i>	169
6.2.1 Malfunzionamento del ribollitore E-301	170
6.2.2 Malfunzionamento del cooler E-302	174

6.2.3	<i>Malfunzionamento del condensatore E-304</i>	178
6.2.4	<i>Malfunzionamento della pompa di riflusso P-302</i>	182
6.2.5	<i>Malfunzionamento della pompa P-301</i>	186
6.3	<i>Scenari di guasto</i>	190
6.3.1	<i>Guasto del ribollitore E-301</i>	191
6.3.2	<i>Guasto del cooler E-302</i>	194
6.3.3	<i>Guasto del condensatore E-304</i>	195
6.3.4	<i>Guasto della pompa di riflusso P-302</i>	196
6.3.5	<i>Guasto della pompa P-301</i>	197
 <i>Capitolo VII</i>		
	<i>Startup del processo</i>	199
7.1	<i>L'avviamento (startup)</i>	200
7.1.1	<i>Procedura di avviamento del processo</i>	200
7.2	<i>Procedura di avviamento senza l'aggiunta di n-butano</i>	201
7.3	<i>Le fasi della procedura di startup proposta</i>	201
7.3.1	<i>Pressurizzazione delle apparecchiature</i>	211
7.3.2	<i>Accensione del condensatore E-304</i>	212
7.3.3	<i>Accensione della pompa di riflusso P-302</i>	214
7.3.4	<i>Accensione della pompa di ricircolo P-301</i>	216
7.3.5	<i>Accensione del ribollitore E-301</i>	217
7.3.6	<i>Aumento della portata di riflusso alla colonna C-302</i>	219
7.3.7	<i>Apertura della linea dell'alimentazione liquida della colonna C-302</i>	222
7.3.8	<i>Depressurizzazione della colonna C-302</i>	225
7.4	<i>Analisi dei consumi</i>	228
7.4.1	<i>Consumo di n-butano</i>	228
7.4.2	<i>Purezza dei prodotti e perdite di metano</i>	229
7.4.3	<i>Consumi energetici</i>	232
	 <i>Conclusioni</i>	 235

<i>Appendice</i>	A1
<i>Bibliografia</i>	XXXI
<i>Ringraziamenti</i>	XXXV

Indice delle figure

Figura 1.1.	Lavaggio amminico (Enciclopedia degli Idrocarburi, 2005).	5
Figura 1.2.	Schema di processo <i>split-flow</i> per il lavaggio dei gas con soluzioni acquose di alcanolammine (Kohl e Nielsen, 1997).	7
Figura 1.3.	Schema di processo <i>split-flow</i> per il lavaggio dei gas con soluzioni acquose di MDEA attivata (Kohl e Nielsen, 1997).	8
Figura 1.4.	Assorbimento combinato equicorrente-controcorrente (Kohl e Nielsen, 1997).	9
Figura 1.5.	Assorbimento combinato equicorrente-controcorrente con scambiatore come contattatore iniziale (Kohl e Nielsen, 1997).	10
Figura 1.6.	Assorbimento con carbonato potassico a caldo (Enciclopedia degli Idrocarburi, 2005).	12
Figura 1.7.	Processo Benson. (Enciclopedia degli idrocarburi, 2005).	12
Figura 1.8.	Schema del processo <i>Two-Stage Benfield LoHeat</i> a carbonato di potassio caldo. A=soluzione povera raffreddata; B=soluzione semi-povera; C=soluzione ricca; 1=alimentazione; 2=gas purificato; 3=gas acido (Kohl e Nielsen, 1997).	13
Figura 1.9.	Schema del processo <i>Benfield LoHeat</i> a carbonato di potassio caldo. A=soluzione povera raffreddata; B=soluzione semi-povera; C=soluzione ricca; I=alimentazione; 2=gas purificato; 3=gas acido (Kohl e Nielsen, 1997).	14
Figura 1.10.	Schema del processo <i>Benfield Hi-Pure Process with LoHeat</i> a carbonato di potassio caldo. A=soluzione povera raffreddata; B=soluzione povera principale; C=soluzione ricca; D=ammina povera; E=ammina ricca; 1=alimentazione; 2=gas purificato; 3=gas acido (Kohl e Nielsen, 1997).	15
Figura 1.11.	Schema del processo <i>Enhanced LoHeat Benfield Process</i> a carbonato di potassio caldo con uno stadio di <i>flash</i> per la soluzione ricca (Kohl e Nielsen, 1997).	15
Figura 1.12.	Schema del processo <i>Catacarb Two-Stages</i> (Kohl e Nielsen, 1997).	16
Figura 1.13.	Schema del processo <i>Catacarb Single-Stage Low Heat</i> (Kohl e Nielsen, 1997).	17
Figura 1.14.	Schema del processo <i>Giammarco-Vetrocoke</i> per l'abbattimento di CO ₂ con promotori arsenitici e rigenerazione a vapore (Kohl e Nielsen, 1997).	19

Figura 1.15.	Schema del processo <i>Giammarco-Vetrocoke</i> per l'abbattimento di CO ₂ con promotori arsenici e rigenerazione ad aria (Kohl e Nielsen, 1997).	19
Figura 1.16.	Schema del processo <i>Giammarco-Vetrocoke</i> con <i>splitting</i> della portata di solvente e rigenerazione a due stadi di pressione. (Kohl e Nielsen, 1997).	20
Figura 1.17.	Schema del processo <i>Seaboard</i> per l'abbattimento di H ₂ S con rigenerazione ad aria (Kohl e Nielsen, 1997).	21
Figura 1.18.	Schema del processo <i>Vacuum Carbonate</i> per l'abbattimento di H ₂ S (Kohl e Nielsen, 1997).	22
Figura 1.19.	Schema del processo <i>Vacuum Carbonate</i> per l'abbattimento di H ₂ S a due stadi (Kohl e Nielsen, 1997).	23
Figura 1.20.	Schema del processo <i>Vacasulf</i> per l'abbattimento di H ₂ S con colonne di assorbimento a due stadi di pressione (Kohl e Nielsen, 1997).	24
Figura 1.21.	Schema del processo al fosfato di tripotassio per l'abbattimento di H ₂ S con <i>splitting</i> della portata di solvente (Kohl e Nielsen, 1997).	25
Figura 1.22.	Schema dei lavaggi caustici per la rimozione di tracce di CO ₂ da correnti gassose o aria (Kohl e Nielsen, 1997).	26
Figura 1.23.	Schema dell'assorbitore <i>DOW</i> a basso tempo di contatto per i lavaggi caustici per la rimozione di H ₂ S da correnti gassose (Kohl e Nielsen, 1997).	27
Figura 1.24.	Schema dell'assorbimento dei mercaptani con solvente caustico e rigenerazione termica (Kohl e Nielsen, 1997).	28
Figura 1.25.	Schema del processo <i>UOP Merox</i> (Kohl e Nielsen, 1997).	29
Figura 1.26.	Schema a blocchi per il processo <i>Merichem</i> (Kohl e Nielsen, 1997).	29
Figura 1.27.	Contattatore FIBER-FILMTM per il processo <i>Merichem</i> (Kohl e Nielsen, 1997).	30
Figura 1.28.	Rigenerazione mediante <i>flashing</i> della soluzione (a sinistra) o <i>stripping</i> con gas inerte (al centro) o rigenerazione termica (a destra), (Kohl e Nielsen, 1997).	31
Figura 1.29.	Schema del processo <i>Rectisol</i> non selettivo. a) colonna di assorbimento; b) colonna di rigenerazione per <i>flash</i> ; c) colonna di rigenerazione a caldo; d) <i>cooler</i> ad acqua; e) colonna di distillazione metanolo-acqua (Hiller et al., 2003).	32
Figura 1.30.	Schema del processo <i>Rectisol</i> selettivo. a) colonna di assorbimento di H ₂ S; b) colonna di assorbimento di CO ₂ ; c) rigenerazione per <i>flash</i> ; d) <i>stripper</i> ; e) ri-assorbitore; f) colonna di rigenerazione a caldo (Hiller et al., 2003).	33
Figura 1.31.	Schema del processo <i>Selexol</i> per la rimozione selettiva di H ₂ S e l'eliminazione completa di CO ₂ (Kohl e Nielsen, 1997).	35

Figura 1.32.	Schema del processo <i>Iffpexol</i> a due unità in serie (Kohl e Nielsen, 1997).	37
Figura 1.33.	Schema del processo tipico per il processo <i>Sulfinol</i> (Kohl e Nielsen, 1997).	39
Figura 1.34.	Illustrazione schematica dell'effetto della concentrazione di CO ₂ e della portata di gas sulla scelta del processo di purificazione (Baker e Lokhandwala, 2008).	41
Figura 1.35.	Schema del processo di adsorbimento con setacci molecolari (Handbook of Natural Gas Transmission and Processing, 2006).	43
Figura 1.36.	Diagramma di fase vapore-liquido-solido per il sistema binario metano-biossido di carbonio a 650 psia (Holmes e Ryan, 1982).	45
Figura 1.37.	Composizione della fase liquida sul piatto di una colonna di distillazione che separa la miscela CH ₄ /CO ₂ , per tre diversi valori di pressione (500, 650, 715 psia), (Holmes e Ryan, 1982).	46
Figura 1.38.	Solubilità del biossido di carbonio in funzione della temperatura in miscela CO ₂ /CH ₄ /n-C ₄ H ₁₀ in condizioni di equilibrio vapore- liquido-solido (Holmes e Ryan, 1982).	48
Figura 1.39.	Schema del processo Ryan-Holmes (Holmes e Ryan, 1982).	49
Figura 1.40.	Schema semplificato del processo CFZTM, dal giacimento di gas naturale al mercato di utilizzo (Kelley et al., 2011).	50
Figura 1.41.	Il processo CFZTM (Kelley et al., 2011).	50
Figura 1.42.	Vantaggi economici della tecnologia CFZTM rispetto ad altri trattamenti di addolcimento del gas naturale (Kelley et al., 2011).	51
Figura 2.1.	Ciclo immaginario per il calcolo dell'entalpia e dell'entropia molare di solidificazione a T, P . T_f è la temperatura di fusione alla pressione P .	61
Figura 2.2.	Flowsheet in Aspen HYSYS [®] per la raccolta dei dati di saturazione della CO ₂ .	71
Figura 2.3.	Solubilità della CO ₂ nel metano liquido.	75
Figura 2.4.	Solubilità della CO ₂ nell'etano liquido.	75
Figura 2.5.	Solubilità della CO ₂ nel propano liquido.	78
Figura 2.6.	Solubilità della CO ₂ nel n-butano liquido.	78
Figura 3.1.	Variabili di <i>input</i> e di <i>output</i> di un processo chimico.	82
Figura 3.2.	Rappresentazione schematica di un serbatoio.	83
Figura 3.3.	Approssimazione lineare di una funzione non lineare (Stephanopoulos, 1984).	85
Figura 3.4.	a) Processo singolo <i>input</i> -singolo <i>output</i> ; b) diagramma a blocchi ad esso relativo.	88
Figura 3.5.	a) Processo a due <i>input</i> , singolo <i>output</i> ; b) diagramma a blocchi ad esso relativo.	89

Figura 3.6.	a) Processo a due <i>input</i> e due <i>output</i> ; b) diagramma a blocchi ad esso relativo.	89
Figura 3.7.	a) Decadimento esponenziale; b) crescita esponenziale (Stephanopoulos, 1984).	90
Figura 3.8.	Oscillazioni con ampiezza a) crescente, b) decrescente, c) costante (Stephanopoulos, 1984).	91
Figura 3.9.	Risposta adimensionale di un sistema del primo ordine a una variazione a gradino dell' <i>input</i> (Stephanopoulos, 1984).	92
Figura 3.10.	Risposte adimensionali sovrasmorzate di un sistema del secondo ordine, corrispondenti una variazione a gradino unitario dell' <i>input</i> (Stephanopoulos, 1984).	95
Figura 3.11.	Risposte adimensionali sottosmorzate di un sistema del secondo ordine, corrispondenti una variazione a gradino unitario dell' <i>input</i> (Stephanopoulos, 1984).	96
Figura 3.12.	Caratteristiche della risposta sottosmorzata (Stephanopoulos, 1984).	97
Figura 3.13.	Serbatoi in serie a) non interagenti e b) interagenti (Stephanopoulos, 1984).	98
Figura 3.14.	Effetto del tipo di interazione sulla risposta dinamica di sistemi in serie (Stephanopoulos, 1984).	98
Figura 3.15.	Processo con tempo di ritardo	99
Figura 3.16.	Diagramma a blocchi di un processo con tempo di ritardo.	100
Figura 3.17.	Risposta di sistemi con tempo di ritardo ad una variazione a gradino dell' <i>input</i> : a) sistema del primo ordine; b) sistema del secondo ordine (Stephanopoulos, 1984).	100
Figura 3.18.	a) Diagramma a blocchi di due sistemi del primo ordine con effetti opposti; b) risposta inversa risultante (Stephanopoulos, 1984).	101
Figura 3.19.	Processo generico in <i>open loop</i> .	101
Figura 3.20.	Processo generico in <i>closed loop</i> .	102
Figura 3.21.	Risposta del comando di un controllore PI per una variazione a gradino dell'errore (Stephanopoulos, 1984).	103
Figura 3.22.	Diagramma a blocchi di un comune sistema di controllo in retroazione (Stephanopoulos, 1984).	105
Figura 3.23.	Risposte di un sistema del primo ordine con controllo P per: a) variazione a gradino del <i>set-point</i> ; b) variazione a gradino del disturbo (Stephanopoulos, 1984).	108

Figura 3.24.	Effetto del valore del guadagno del controllore proporzionale sulla risposta dinamica di sistemi del secondo ordine a <i>loop</i> chiuso (Stephanopoulos, 1984).	111
Figura 3.25.	Risposta dinamica di un sistema del primo ordine con controllo puramente integrale al variare di: a) guadagno del controllore; b) costante di tempo integrale (Stephanopoulos, 1984).	112
Figura 3.26.	Effetto del guadagno del controllore sulla risposta dinamica di un sistema controllato tramite controllore PID (Stephanopoulos, 1984).	114
Figura 3.27.	a) <i>Process reaction curve</i> ; b) approssimazione ad essa relativa tramite sistema del primo ordine con tempo di ritardo (Stephanopoulos, 1984).	118
Figura 3.28.	a) Diagramma a blocchi di un processo generico; b) diagramma a blocchi del <i>loop</i> di controllo in anteazione.	120
Figura 4.1.	Schema di processo.	124
Figura 4.2.	<i>Flowsheet</i> del processo in Aspen HYSYS®.	126
Figura 4.3.	Profili di temperatura e di temperatura di congelamento della fase liquida all'interno del <i>cooler E-302</i> , alla pressione di 45.3 bar, al variare del titolo in vapore.	128
Figura 5.1.	a) Integrazione esatta; b) metodo dei rettangoli (Eulero implicito).	139
Figura 5.2.	Schermata del " <i>Dynamics Assistant</i> ".	141
Figura 5.3.	Configurazione finale del processo in Aspen HYSYS®.	143
Figura 5.4.	a) concentrazione di CO ₂ in alimentazione all'impianto; b) concentrazione di CO ₂ sull'ultimo piatto della colonna <i>C-302</i> .	148
Figura 5.5.	Andamento delle perdite di carico delle linee liquido e vapore per una variazione dell'apertura della valvola <i>VLV-316</i> : rampa decrescente con calo del 10% in 10 minuti.	149
Figura 5.6.	Controllo in retroazione sul ΔT_{freeze} effettuato installando la valvola di regolazione sulla linea del liquido (<i>VLV-317 F</i>): a) andamento della temperatura e della temperatura di congelamento e b) differenza fra le due (ΔT_{freeze}).	150
Figura 5.7.	Controllo in anteazione sul rapporto <i>318/317</i> effettuato installando la valvola di regolazione sulla linea del liquido (<i>VLV-317 F</i>): a) andamento della temperatura e della temperatura di congelamento e b) differenza fra le due (ΔT_{freeze}).	150
Figura 5.8.	Controllo in retroazione sul ΔT_{freeze} effettuato installando la valvola di regolazione sulla linea del vapore (<i>VLV-318</i>): a) andamento della temperatura e della temperatura di congelamento e b) differenza fra le due (ΔT_{freeze}).	151

Figura 5.9.	Controllo in anteazione sul rapporto 318/317 effettuato installando la valvola di regolazione sulla linea del vapore (VLV-318): a) andamento della temperatura e della temperatura di congelamento e b) differenza fra le due (ΔT_{freeze}).	152
Figura 5.10.	<i>Process reaction curve</i> per il controllore del ΔT_{freeze} e approssimazione del primo ordine con tempo di ritardo ad essa corrispondente.	153
Figura 6.1.	Calo della portata di alimentazione all'impianto:	156
Figura 6.2.	Andamento delle variabili controllate della colonna C-301: a) rapporto di <i>boilup</i> ; b) pressione di testa.	157
Figura 6.3.	Andamento dei livelli di liquido nelle apparecchiature: a) fondo colonna C-301; b) ribollitore E-301.	157
Figura 6.4.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.	158
Figura 6.5.	Andamento della temperatura delle due alimentazioni della colonna C-302: a) alimentazione vapore (corrente 320); b) alimentazione liquida (corrente 322).	158
Figura 6.6.	Andamento delle variabili controllate della colonna C-302: a) rapporto di riflusso; b) pressione nell'accumulatore di riflusso.	159
Figura 6.7.	Andamento dei livelli di liquido nelle apparecchiature: a) fondo colonna C-302; b) accumulatore di riflusso V-301.	159
Figura 6.8.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.	160
Figura 6.9.	Condizioni di congelamento della CO ₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.	160
Figura 6.10.	Purezza delle correnti prodotte dell'impianto: a) percentuale molare di CO ₂ nel distillato; b) percentuale molare di metano nel residuo.	161
Figura 6.11.	Calo del coefficiente di scambio dello scambiatore E-303: -50% in 20 minuti.	162
Figura 6.12.	Andamenti di: a) portata di alimentazione all'impianto; b) temperatura effettiva e temperatura di congelamento sul trentesimo piatto della colonna C-302.	163
Figura 6.13.	Andamento della temperatura delle due alimentazioni della colonna C-302: a) alimentazione vapore (corrente 320); b) alimentazione liquida (corrente 322).	163
Figura 6.14.	Andamento delle variabili controllate della colonna C-301: a) rapporto di <i>boilup</i> ; b) pressione di testa.	164
Figura 6.15.	Andamento delle variabili controllate della colonna C-302: a) rapporto di riflusso; b) pressione nell'accumulatore di riflusso.	164

Figura 6.16.	Purezza delle correnti prodotte dell'impianto: a) percentuale molare di CO ₂ nel distillato; b) percentuale molare di metano nel residuo.	165
Figura 6.17.	Aumento della percentuale molare di CO ₂ in alimentazione.	165
Figura 6.18.	Andamento delle variabili controllate della colonna C-301: a) rapporto di <i>boilup</i> ; b) pressione di testa.	166
Figura 6.19.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.	166
Figura 6.20.	Andamento della temperatura delle due alimentazioni della colonna C-302: a) alimentazione vapore (corrente 320); b) alimentazione liquida (corrente 322).	167
Figura 6.21.	Condizioni di congelamento della CO ₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.	167
Figura 6.22.	Andamento delle variabili controllate della colonna C-302: a) rapporto di riflusso; b) pressione nell'accumulatore di riflusso.	168
Figura 6.23.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.	168
Figura 6.24.	Purezza delle correnti prodotte dell'impianto: a) percentuale molare di CO ₂ nel distillato; b) percentuale molare di metano nel residuo.	169
Figura 6.25.	Malfunzionamento del ribollitore E-301.	170
Figura 6.26.	Andamento delle variabili controllate della colonna C-301: a) rapporto di <i>boilup</i> ; b) pressione di testa.	170
Figura 6.27.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.	171
Figura 6.28.	Andamento della temperatura delle due alimentazioni della colonna C-302: a) alimentazione vapore (corrente 320); b) alimentazione liquida (corrente 322).	171
Figura 6.29.	Andamento delle variabili controllate della colonna C-302: a) rapporto di riflusso; b) pressione nell'accumulatore di riflusso.	172
Figura 6.30.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.	172
Figura 6.31.	Condizioni di congelamento della CO ₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.	173
Figura 6.32.	Purezza delle correnti prodotte dell'impianto: a) percentuale molare di CO ₂ nel distillato; b) percentuale molare di metano nel residuo.	173
Figura 6.33.	Malfunzionamento del cooler E-302.	174

Figura 6.34.	Condizioni di congelamento della CO ₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.	175
Figura 6.35.	Andamento delle variabili controllate della colonna C-301: a) rapporto di <i>boilup</i> ; b) pressione di testa.	175
Figura 6.36.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.	175
Figura 6.37.	Andamento della temperatura delle due alimentazioni della colonna C-302: a) alimentazione vapore (corrente 320); b) alimentazione liquida (corrente 322).	176
Figura 6.38.	Andamento delle variabili controllate della colonna C-302: a) rapporto di riflusso; b) pressione nell'accumulatore di riflusso.	176
Figura 6.39.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.	177
Figura 6.40.	Purezza delle correnti prodotte dell'impianto: a) percentuale molare di CO ₂ nel distillato; b) percentuale molare di metano nel residuo.	177
Figura 6.41.	a) malfunzionamento del condensatore E-304; b) andamento del livello di liquido nell'accumulatore di riflusso V-301.	178
Figura 6.42.	Andamento delle variabili controllate della colonna C-301: a) rapporto di <i>boilup</i> ; b) pressione di testa.	179
Figura 6.43.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.	179
Figura 6.44.	Andamento della temperatura delle due alimentazioni della colonna C-302: a) alimentazione vapore (corrente 320); b) alimentazione liquida (corrente 322).	179
Figura 6.45.	Andamento delle variabili controllate della colonna C-302: a) rapporto di riflusso; b) pressione nell'accumulatore di riflusso.	180
Figura 6.46.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.	180
Figura 6.47.	Condizioni di congelamento della CO ₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.	181
Figura 6.48.	Purezza delle correnti prodotte dell'impianto: a) percentuale molare di CO ₂ nel distillato; b) percentuale molare di metano nel residuo.	181
Figura 6.49.	Malfunzionamento della pompa P-302.	182
Figura 6.50.	Condizioni di congelamento della CO ₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.	183

Figura 6.51.	Andamento delle variabili controllate della colonna <i>C-301</i> : a) rapporto di <i>boilup</i> ; b) pressione di testa.	183
Figura 6.52.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna <i>C-301</i> .	184
Figura 6.53.	Andamento della temperatura delle due alimentazioni della colonna <i>C-302</i> : a) alimentazione vapore (corrente 320); b) alimentazione liquida (corrente 322).	184
Figura 6.54.	Andamento delle variabili controllate della colonna <i>C-302</i> : a) rapporto di riflusso; b) pressione nell'accumulatore di riflusso.	185
Figura 6.55.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna <i>C-302</i> .	185
Figura 6.56.	Purezza delle correnti prodotte dell'impianto: a) percentuale molare di CO ₂ nel distillato; b) percentuale molare di metano nel residuo.	186
Figura 6.57.	a) malfunzionamento della pompa <i>P-301</i> ; b) andamento del livello di liquido sul fondo della colonna <i>C-302</i> .	186
Figura 6.58.	Condizioni di congelamento della CO ₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (<i>C-302</i>): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.	187
Figura 6.59.	Andamento delle variabili controllate della colonna <i>C-301</i> : a) rapporto di <i>boilup</i> ; b) pressione di testa.	187
Figura 6.60.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna <i>C-301</i> .	188
Figura 6.61.	Andamento della temperatura delle due alimentazioni della colonna <i>C-302</i> : a) alimentazione vapore (corrente 320); b) alimentazione liquida (corrente 322).	188
Figura 6.62.	Andamento delle variabili controllate della colonna <i>C-302</i> : a) rapporto di riflusso; b) pressione nell'accumulatore di riflusso.	189
Figura 6.63.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna <i>C-302</i> .	189
Figura 6.64.	Purezza delle correnti prodotte dell'impianto: a) percentuale molare di CO ₂ nel distillato; b) percentuale molare di metano nel residuo.	190
Figura 6.65.	Andamento delle variabili controllate della colonna <i>C-301</i> : a) rapporto di <i>boilup</i> ; b) pressione di testa.	191
Figura 6.66.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna <i>C-301</i> .	191
Figura 6.67.	Andamento della temperatura delle due alimentazioni della colonna <i>C-302</i> : a) alimentazione vapore (corrente 320); b) alimentazione liquida (corrente 322).	192
Figura 6.68.	Andamento delle variabili controllate della colonna <i>C-302</i> : a) rapporto di riflusso; b) pressione nell'accumulatore di riflusso.	192
Figura 6.69.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna <i>C-302</i> .	193

Figura 6.70.	Condizioni di congelamento della CO ₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.	193
Figura 6.71.	Purezza delle correnti prodotte dell'impianto: a) percentuale molare di CO ₂ nel distillato; b) percentuale molare di metano nel residuo.	194
Figura 6.72.	Andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302).	195
Figura 6.73.	a) andamento del livello del liquido all'interno dell'accumulatore di riflusso V-301; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302).	196
Figura 6.74.	a) andamento del livello del liquido all'interno dell'accumulatore di riflusso V-301; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302).	197
Figura 6.75.	a) andamento del livello del liquido sul fondo della colonna C-302; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302).	197
Figura 6.76.	Modifica della configurazione del fondo della colonna C-302 in Aspen HYSYS®.	198
Figura 7.1.	Profili di pressione all'interno delle colonne: a) colonna C-301; b) colonna C-302.	201
Figura 7.2.	Livello di liquido nell'accumulatore di riflusso V-301.	202
Figura 7.3.	Condizioni di congelamento della CO ₂ per il liquido nell'accumulatore di riflusso (V-301): a) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione; b) andamento del ΔT_{freeze} .	202
Figura 7.4.	Condizioni di congelamento della CO ₂ per il liquido nell'accumulatore di riflusso (V-301): a) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione; b) andamento del ΔT_{freeze} .	203
Figura 7.5.	Holdups di liquido all'interno della colonna C-302: a) volume di liquido sui piatti; b) livello di liquido sul fondo colonna.	203
Figura 7.6.	Holdups di liquido per la colonna C-301: a) volume di liquido sui piatti; b) livello di liquido nel ribollitore E-301.	204

Figura 7.7.	Condizioni di congelamento della CO ₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.	204
Figura 7.8.	Condizioni di congelamento della CO ₂ dell'alimentazione liquida della colonna C-302 (corrente 322): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.	205
Figura 7.9.	Condizioni di congelamento della CO ₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.	205
Figura 7.10.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.	206
Figura 7.11.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.	206
Figura 7.12.	Profili sull'ultimo piatto della colonna C-302: a) concentrazione di CO ₂ nella fase liquida; b) andamento del ΔT_{freeze} .	207
Figura 7.13.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.	207
Figura 7.14.	Andamenti di: a) portata di alimentazione all'impianto; b) ΔT_{freeze} .	208
Figura 7.15.	Variabili controllate per la colonna C-301: a) rapporto di <i>boilup</i> ; b) pressione di testa.	208
Figura 7.16.	Livelli di liquido controllati per la colonna C-301: a) fondo colonna; b) ribollitore E-301.	208
Figura 7.17.	Temperature delle alimentazioni alla colonna C-302: a) corrente 320; b) corrente 322.	209
Figura 7.18.	Variabili controllate per la colonna C-302: a) rapporto di riflusso; b) pressione dell'accumulatore.	209
Figura 7.19.	Livelli di liquido controllati per la colonna C-302: a) fondo colonna; b) accumulatore di riflusso.	209
Figura 7.20.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.	210
Figura 7.21.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.	210
Figura 7.22.	Profili di pressione all'interno delle colonne: a) colonna C-301; b) colonna C-302.	211
Figura 7.23.	Livello di liquido nell'accumulatore di riflusso V-301.	212
Figura 7.24.	Livello di liquido nell'accumulatore di riflusso V-301.	213

Figura 7.25.	Condizioni di congelamento della CO ₂ per il liquido nell'accumulatore di riflusso (V-301): a) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione; b) andamento del ΔT_{freeze} .	213
Figura 7.26.	Condizioni di congelamento della CO ₂ per il liquido nell'accumulatore di riflusso (V-301): a) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione; b) andamento del ΔT_{freeze} .	214
Figura 7.27.	<i>Holdups</i> di liquido all'interno della colonna C-302: a) volume di liquido sui piatti; b) livello di liquido sul fondo colonna.	215
Figura 7.28.	Condizioni di congelamento della CO ₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.	215
Figura 7.29.	<i>Holdups</i> di liquido per la colonna C-302: a) volume di liquido sui piatti; b) livello di liquido nel ribollitore E-301.	216
Figura 7.30.	Condizioni di congelamento della CO ₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.	217
Figura 7.31.	Andamenti delle variabili del ribollitore: a) potenza fornita; b) livello di liquido percentuale.	217
Figura 7.32.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.	218
Figura 7.33.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.	218
Figura 7.34.	Condizioni di congelamento della CO ₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.	219
Figura 7.35.	Frazione molare di anidride carbonica sull'ultimo piatto della colonna C-302.	220
Figura 7.36.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.	220
Figura 7.37.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.	221
Figura 7.38.	Condizioni di congelamento della CO ₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.	221
Figura 7.39.	Condizioni di congelamento della CO ₂ dell'alimentazione liquida della colonna C-302 (corrente 322): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.	222
Figura 7.40.	Andamento della portata di alimentazione alla colonna C-301 (corrente 312).	223

Figura 7.41.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna <i>C-301</i> .	223
Figura 7.42.	Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna <i>C-302</i> .	224
Figura 7.43.	Condizioni di congelamento della CO ₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (<i>C-302</i>): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.	224
Figura 7.44.	Andamento dei profili di pressione: a) colonna <i>C-301</i> ; b) colonna <i>C-302</i> .	225
Figura 7.45.	Andamenti di: a) portata di alimentazione all'impianto; b) ΔT_{freeze} .	226
Figura 7.46.	Variabili controllate per la colonna <i>C-301</i> : a) rapporto di <i>boilup</i> ; b) pressione di testa.	226
Figura 7.47.	Livelli di liquido controllati per la colonna <i>C-301</i> : a) fondo colonna; b) ribollitore <i>E-301</i> .	226
Figura 7.48.	Temperature delle alimentazioni alla colonna <i>C-302</i> : a) corrente 320; b) corrente 322.	227
Figura 7.49.	Variabili controllate per la colonna <i>C-302</i> : a) rapporto di riflusso; b) pressione dell'accumulatore.	227
Figura 7.50.	Livelli di liquido controllati per la colonna <i>C-302</i> : a) fondo colonna; b) accumulatore di riflusso.	227
Figura 7.51.	Andamento della portata di n-butano alimentato all'impianto.	228
Figura 7.52.	a) diagramma della composizione dei vapori distillati; b) diagramma corrispondente in scala logaritmica.	230
Figura 7.53.	a) diagramma della composizione dei prodotti di coda; b) diagramma corrispondente in scala logaritmica.	230
Figura 7.54.	a) andamento della portata di alimentazione all'impianto; b) andamento della portata dei vapori di distillato.	231
Figura 7.55.	Potenze termiche rimosse da: a) <i>cooler E-302</i> ; b) condensatore <i>E-304</i> .	232
Figura 7.56.	Potenze fornite alle pompe a) <i>P-301</i> ; b) <i>P-302</i> .	232
Figura 7.57.	a) <i>cold duty</i> totale rimosso agli scambiatori; b) potenza elettrica totale fornita alle pompe.	233

Indice delle tabelle

Tabella 1.1.	Tipi di ammine e caratteristiche di utilizzo.	4
Tabella 2.1.	Coefficienti di interazione binaria di Aspen HYSYS [®] per l'EoS SRK e per le coppie CO ₂ -C ₁₋₄ .	70
Tabella 2.2.	Confronto tra le concentrazioni di saturazione di CO ₂ calcolate e sperimentali per la miscela C ₁ -CO ₂ ; a Brewer e Kurata, 1958; b Donnelly e Katz, 1954; c Davis et al., 1962 (Kurata, F., 1974).	73
Tabella 2.3.	Confronto tra le concentrazioni di saturazione di CO ₂ calcolate e sperimentali per la miscela C ₂ -CO ₂ . (Kurata, F., 1974).	74
Tabella 2.4.	Confronto tra le concentrazioni di saturazione di CO ₂ calcolate e sperimentali per la miscela C ₃ -CO ₂ . (Kurata, F., 1974).	76
Tabella 2.5.	Confronto tra le concentrazioni di saturazione di CO ₂ calcolate e sperimentali per la miscela C ₄ -CO ₂ . (Kurata, F., 1974).	77
Tabella 5.1.	Parametri dei controllori suggeriti dalla guida <i>Jump Start: Aspen HYSYS[®] Dynamics V8</i> (Levine, Dissinger, 2013).	145
Tabella 7.1.	Risultati per la stima della quantità di n-butano necessaria durante lo <i>startup</i> .	229
Tabella 7.2.	Risultati relativi alla stima della quantità di metano persa nel prodotto di coda durante lo <i>startup</i> .	231

Abstract

Questa tesi si propone di effettuare l'analisi del comportamento dinamico di un processo precedentemente sviluppato dal Politecnico di Milano, relativo al trattamento di gas naturale acido mediante distillazione a bassa temperatura. Per lungo tempo l'applicazione della distillazione nel campo del processo di addolcimento del gas ha ricevuto scarso interesse per via di alcune problematiche che essa comporta, prima fra tutte la possibile solidificazione dell'anidride carbonica nelle condizioni operative tipiche di un processo criogenico. Per ovviare a questo problema è stata presa in considerazione una soluzione impiantistica che prevede l'uso di due colonne criogeniche operanti a pressioni differenti. Di conseguenza, scopo principale dell'analisi dinamica è quello di verificare l'assenza della formazione di ghiaccio secco (CO_2 solida) in tutte le fasi di funzionamento dell'impianto. L'analisi è stata effettuata avvalendosi dell'ausilio del software di simulazione Aspen HYSYS® Dynamics V8.0. Studi precedenti (Politecnico di Milano e Tecnimont, 2013) hanno permesso di ottenere il *Piping and Instrumentation diagram* (P&I) dell'impianto, il dimensionamento delle apparecchiature e la logica preliminare di controllo. Basandosi su queste informazioni è stato sviluppato il *flowsheet* dell'impianto e sono stati forniti al simulatore tutti i parametri di progetto. Inoltre, sono state apportate una serie di modifiche al fine di garantire la stabilità dell'integratore e del modello dinamico utilizzato dal simulatore. Dopodichè, partendo dalla simulazione ottenuta in modalità *steady state*, è stata avviata la simulazione dinamica vera e propria. Dopo che i profili si sono stabilizzati, si è ottenuto un comportamento "a regime" del processo. A questo punto è stato

possibile riprodurre una serie di disturbi esterni e di situazioni di malfunzionamento dell'impianto, al fine di studiare differenti logiche di controllo e verificarne la stabilità e la robustezza. Infine è stata pianificata e simulata una procedura per lo *startup* del processo.

Abstract (English)

The aim of this thesis is to perform the analysis of the dynamic behaviour of a process developed by Politecnico di Milano, which concerns the acid gas removal from natural gas through low-temperature distillation. The application of the distillation technique in natural gas processing has been neglected for a long time, due to the problems that may be associated to this kind of treatment: first of all, the solidification of carbon dioxide at cryogenic conditions. In order to fix this problem, a plant solution has been taken into account: it involves the usage of two distillation columns, working at different pressures. As a consequence, the main purpose of the dynamic analysis is checking that dry ice (solid CO₂) does not form in any of the plant operative steps. The analysis was performed with the help of the process simulation software Aspen HYSYS[®] Dynamics V8.0. Previous studies (Politecnico di Milano and Tecnimont, 2013) allowed to obtain the *Piping and Instrumentation diagram* (P&I) of the plant, the equipment sizing and the preliminary control configuration. Basing on this information, the plant *flowsheet* was developed and all the project parameter have been assigned as the input data of the simulator. Moreover, a series of changes were made in order to grant the stableness of the simulation, in terms of integrator and dynamic model. After that, the dynamic simulation was run starting from the steady-state simulation. Once the process variables reached stable behaviour, a stationary process was obtained. At this stage it was possible to simulate a series of disturbances and malfunction scenarios, in order to study the different control configurations and

check their stableness and robustness. In the end a plant startup procedure was developed and simulated.

Introduzione

La simulazione dinamica è un valido strumento in grado di fornire il supporto necessario alla progettazione, all'ottimizzazione e all'operazione dei processi chimici. Gli impianti chimici non operano mai in condizioni puramente stazionarie: disturbi a livello della portata di alimentazione, disturbi ambientali, sporcamento degli scambiatori di calore e disattivazione dei catalizzatori influenzano continuamente le condizioni di esercizio dei processi chimici. Questi fenomeni transitori possono essere studiati con l'ausilio di simulatori dinamici, come ad esempio Aspen HYSYS® Dynamics della AspenTech.

Il design e l'ottimizzazione di un processo chimico comportano sia lo studio del comportamento a regime in condizioni stazionarie (*steady state*), sia quello del comportamento dinamico. Tramite i modelli *steady state* si possono risolvere i bilanci materiali ed energetici in condizioni stazionarie e valutare le diverse configurazioni d'impianto. L'ingegnere progettista è in grado di utilizzare i simulatori *steady state* per l'ottimizzazione di un processo, individuando le condizioni operative che massimizzano la produzione e che, al contempo, minimizzano i costi totali di investimento e di esercizio.

Con la simulazione dinamica è invece possibile appurare che l'impianto sia in grado di fornire il prodotto desiderato in condizioni realmente attuabili e sicure. Infatti, una volta definite tutte le specifiche di progetto delle apparecchiature, si può verificare che queste funzionino come previsto in un reale contesto d'impianto.

Tramite la simulazione dinamica si possono inoltre testare diverse strategie di controllo prima di scegliere quella più adatta al processo. Di conseguenza si è in grado di esaminare le risposte dinamiche del sistema a disturbi esterni e di effettuare il *tuning* dei controllori. Attraverso questa analisi è possibile individuare le aree più problematiche dell'impianto, che presentano maggiore difficoltà a raggiungere le condizioni di regime.

Inoltre si è in grado di investigare le condizioni di avviamento (*startup*) e fermata (*shutdown*) di un impianto chimico.

Questa trattazione si propone l'obiettivo di eseguire, tramite simulatore Aspen HYSYS[®], l'analisi delle dinamiche di un processo chimico, il cui regime di funzionamento stazionario è già stato preventivamente studiato e ottimizzato. Il processo in questione prevede la rimozione di gas acidi da gas naturale tramite distillazione criogenica. Per evitare la formazione di ghiaccio secco, che causerebbe l'intasamento dell'impianto, si utilizzano due colonne operanti a pressioni differenti. Il leitmotiv di questo studio sarà pertanto la verifica dell'assenza di solidificazione dell'anidride carbonica.

Capitolo I

La purificazione del gas naturale

La purificazione del gas naturale e, in generale, delle correnti gassose, rappresenta una fase importante, finalizzata sia al raggiungimento delle specifiche di produzione e di vendita del prodotto, sia all'abbattimento delle sostanze inquinanti per fini ambientali e legislativi. Il gas naturale può, infatti, contenere una vasta gamma di composti inquinanti che possono conferirgli caratteristiche negative sia per il trasporto sia per la distribuzione. Il principale componente non idrocarburico contenuto nel gas naturale è l'acqua che viene rimossa mediante la disidratazione, per evitare la formazione di condensa nelle condizioni di trasporto e di distribuzione più critiche, cioè a pressione elevata e a bassa temperatura. Il gas naturale può contenere, inoltre, gas inerti come azoto ed elio, la cui presenza è, tuttavia, accettabile entro i limiti di variabilità del potere calorifico. Come detto in precedenza, non è, invece, tollerata, la presenza di gas acidi, quali il solfuro di idrogeno e il biossido di carbonio, in concentrazioni elevate.

Questo capitolo prende in esame i trattamenti necessari all'addolcimento (*gas-sweetening*) del gas naturale, ponendo particolare attenzione alla separazione criogenica, categoria nella quale rientra il trattamento di purificazione analizzato in questo lavoro di tesi.

1.1 Lo stato dell'arte della purificazione del gas naturale

Sono stati proposti diversi processi per la purificazione del gas naturale da composti acidi, che possono essere raggruppati in sei categorie:

- processi di assorbimento chimico;
- processi di assorbimento fisico;
- processi misti di assorbimento chimico-fisico;
- processi di permeazione attraverso membrane;
- processi di adsorbimento su substrato o letti solidi;
- processi di separazione criogenica.

Ognuno dei processi che verranno descritti nei paragrafi che seguono presenta dei vantaggi rispetto agli altri, a seconda dell'applicazione. Sono stati proposti dei criteri di scelta attraverso i quali selezionare il trattamento di purificazione più adatto al caso di volta in volta considerato (Morgan, 1994):

- vincoli sulle emissioni di zolfo in atmosfera;
- tipo e concentrazione dei composti acidi nel gas di partenza;
- selettività richiesta per la rimozione dei gas acidi;
- specifiche per il gas purificato;
- specifiche per il gas acido;
- temperatura e pressione alle quali il gas è disponibile e alle quali il gas "addolcito" deve essere rilasciato;
- volume del gas da processare;
- composizione del gas in termini di idrocarburi superiori (C_{2+}) e pesanti (C_{5+});
- costi di investimento e costi operativi;
- disposizioni sui *by-products* che sono considerati composti chimici pericolosi.

La decisione può essere semplificata prendendo in considerazione, in primo luogo, la composizione del gas e le condizioni operative. Alte pressioni parziali dei gas acidi, per esempio, favoriscono l'uso di un processo di assorbimento in solvente fisico, che risulta, però, sensibile alla presenza di idrocarburi superiori (C_{3+}) e pesanti (C_{5+}) in quantità significative (la solubilità degli idrocarburi in solventi organici aumenta con il peso molecolare dell'idrocarburo). Basse pressioni dei gas acidi sono, invece, a favore dell'uso di solventi chimici. La scelta di un sistema ad assorbimento chimico viene presa, inoltre, quando si cerca di arrivare ad un elevato grado di purezza, sfruttando la

selettività del solvente che si vuole utilizzare, cosa che non è possibile effettuare con un lavaggio di tipo puramente fisico.

1.1.1 Processi di assorbimento chimico

Tra i vari processi di addolcimento del gas naturale, il più comune si basa sull'assorbimento mediante una soluzione alcalina (pH 11-13). Questo tipo di lavaggio si fonda sulla reazione di neutralizzazione tra l'acido debole che deve essere rimosso (H_2S , CO_2) e un appropriato reagente basico. La reazione deve essere reversibile per permettere la rigenerazione della soluzione reagente. In generale, infatti, i processi di lavaggio, siano essi chimici o fisici, devono essere continui e si deve avere la possibilità di riciclare il solvente dopo aver recuperato il gas acido. I solventi più comunemente usati sono le alcanolammine e i carbonati alcalini.

1.1.1.1 Assorbimento con alcanolammine

Nella maggior parte dei processi di assorbimento chimico la rimozione di gas acidi indesiderati viene realizzata tramite la reazione tra gli stessi composti ed una soluzione acquosa di alcanolammine. Solitamente il sistema ad ammine viene scelto perché permette di raggiungere purezze del gas elevate.

La scoperta delle alcanolammine come solventi chimici adatti per la rimozione di gas acidi si deve a R.R. Bottoms (1930). La prima alcanolammina utilizzata nei primi impianti di trattamento del gas naturale è stata la trietanolanmina (TEA): essa rappresenta un'ammina terziaria di formula R_3N , se si denota con R il gruppo funzionale $HOCH_2CH_2-$. Di conseguenza, le mono- e di-etanolammine hanno formula chimica RNH_2 e R_2NH , rispettivamente. Queste ultime sono state introdotte sul mercato successivamente, soppiantando le ammine terziarie, che presentano una scarsa capacità produttiva, bassa reattività e modesta stabilità. Nel campo della purificazione del gas hanno, infatti, riscontrato un maggiore interesse commerciale la monoetanolammina (MEA), dietanolammina (DEA) e metildietanolammina (MDEA), composto verso cui si rivolge l'interesse attuale. Sono ancora in uso le diisopropanolammine (DIPA), sebbene stiano subendo una graduale sostituzione da parte della MDEA. Diverso è il discorso per la diglicolanmina (DGA), proposta da Blohm e Riesenfeld (1955), in quanto combina la stabilità e la reattività della MEA con una bassa tensione di vapore e con l'igroscopicità del dietilenglicole e può, pertanto, essere utilizzata in soluzioni più concentrate rispetto alla MEA.

La Tabella 1.1 riassume alcune caratteristiche delle ammine citate in precedenza: per ciascuna di esse vengono riportate le percentuali di diluizione e le efficienze di rimozione.

Tabella 1.1. Tipi di ammine e caratteristiche di utilizzo.

Classificazione	Abbreviazione	Percentuale di diluizione in peso	Capacità di assorbimento (moli gas rimosse/ moli ammina)
Ammine primarie (RNH ₂)	MEA	12-32	0.5-0.6
	DGA	40-60	
Ammine Secondarie (R ₂ NH)	DEA	25-30	0.4
	DIPA		0.8 H ₂ S; 0.4 CO ₂
Ammine terziarie (R ₃ N)	MDEA	35-55	0.8
	TEA		

Si noti che MEA e DEA non vengono utilizzate in concentrazioni elevate a causa del limite fisico nella concentrazione della soluzione imposto dalla corrosività e dalla elevata tensione di vapore (elevata volatilità).

Per migliorare le prestazioni delle unità di processo, nei solventi amminici è possibile aggiungere promotori, inibitori di corrosione, agenti anti-schiuma e miscele di altre ammine. Diverse formulazioni sono state proposte da compagnie quali la *Dow Chemical Company* (GAS/SPEC), *Union Carbide Corp.* (UCARSOL), *Texaco Chemical Company* (TEXTREAT) e *BASF* (MDEA attivata o aMDEA). La ricerca volta ad aumentare l'assorbimento selettivo dell'H₂S in presenza della CO₂ ha poi condotto allo sviluppo di ammine stericamente impedito (*hindered amines*), cosiddette perché presentano gruppi funzionali che, per effetto sterico, prevengono la formazione di carbammato e rallentano l'assorbimento di CO₂, senza impedire quello di H₂S.

Non esiste una soluzione che sia ottimale per tutti i casi, ma occorre valutare di volta in volta quale strategia adottare per purificare la corrente gassosa. Sicuramente, la vasta letteratura e la grande quantità di dati disponibili sugli utilizzi delle ammine come solventi per la rimozione dei gas acidi permette di selezionare la formulazione più ragionevole per la corrente gassosa da lavare, in maniera tale da garantire il raggiungimento delle specifiche.

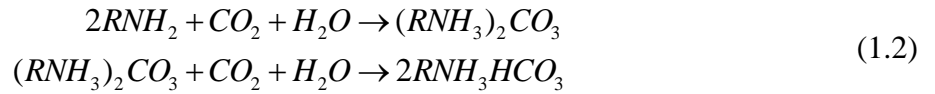
Le reazioni base dell'assorbimento con un'ammina primaria, in presenza di H₂S possono essere rappresentate come segue:



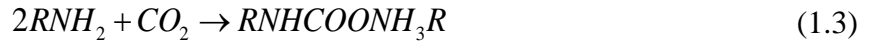
Queste reazioni avvengono anche con le altre ammine, ma sono più veloci con le monoetanolammine.

Le ammine reagiscono anche con la CO₂ attraverso due tipi di reazione:

- formazione di carbonato e bicarbonato:



- formazione di carbammato:



Questa ultima reazione è possibile con ammine primarie, ma non con ammine secondarie e terziarie: questo spiega perché utilizzando la MEA non si riesca a separare selettivamente H₂S e CO₂.

Le reazioni riportate avvengono in fase liquida, per cui la cinetica dell'assorbimento dipende, oltre che dalla velocità di reazione, dalla diffusione interfase del gas acido dalla fase gassosa a quella liquida, che spesso rappresenta l'elemento critico del processo globale di assorbimento. È necessario, dunque, prestare particolare attenzione a questo aspetto per dimensionare l'assorbitore nel modo migliore: per ridurre la resistenza alla diffusione attraverso il film gas-liquido, è fondamentale aumentare il più possibile la superficie di contatto tra le due fasi, rendendo allo stesso tempo sottile il film liquido. Questo risultato può essere ottenuto usando riempimenti che garantiscono un elevato rapporto tra superficie e volume. A parità di volume dell'assorbitore, ciò comporta una riduzione del tempo di permanenza del liquido in esso, che non favorisce, però, il completamento della reazione. Data la differenza nella cinetica di reazione dell'idrogeno solforato con il reagente basico rispetto al

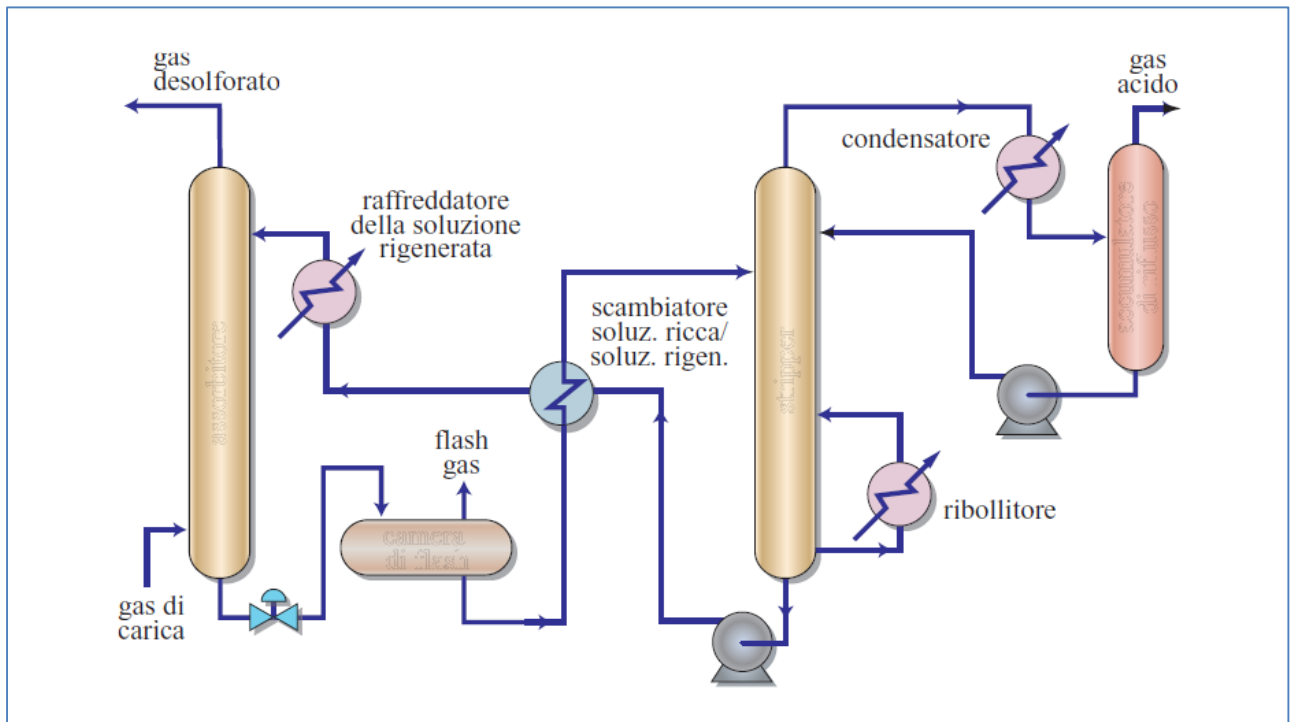


Figura 1.1. Lavaggio amminico (Enciclopedia degli Idrocarburi, 2005).

biossido di carbonio, questo fatto può essere sfruttato per migliorare la selettività di un composto rispetto all'altro: la reazione di assorbimento del solfuro di idrogeno, che richiede tempi inferiori, si può realizzare, infatti, con un numero di stadi di equilibrio minore di quello necessario nel caso in cui si desidera rimuovere in modo spinto il biossido di carbonio. Uno schema di assorbimento-rigenerazione è rappresentato in Figura 1.1. Rispetto alla configurazione classica, è presente un *flash* intermedio della soluzione ricca e un recupero termico intermedio tra la soluzione calda rigenerata e la soluzione ricca proveniente dalla torre di lavaggio che viene inviata alla rigeneratrice: tale recupero termico riduce la richiesta di vapore al ribollitore di coda dell'unità di *stripping*. Il gas acido viene fatto passare dal basso verso l'alto nella colonna d'assorbimento in controcorrente con la soluzione amminica rigenerata e opportunamente raffreddata prima dell'ingresso nella colonna d'assorbimento, essendo il processo favorito a basse temperature, anche perché la reazione che si sviluppa è esotermica. Spesso, sulla linea di alimentazione del gas è presente un separatore allo scopo di eliminare eventuali particelle solide e impurità prima dell'ingresso in colonna. La soluzione contenente il gas acido uscente dal fondo dell'assorbitore viene, quindi, inviata in un *flash drum*, dove la riduzione di pressione consente la separazione di una parte del gas; successivamente, la soluzione viene inviata alla sommità della colonna di rigenerazione, dopo aver scambiato calore con la soluzione calda che è stata rigenerata. Nella colonna di rigenerazione ha luogo la reazione inversa di desorbimento, che è favorita dalla bassa pressione e dall'alta temperatura, ottenuta mediante il ribollitore di fondo colonna, in cui il fluido riscaldante tipicamente usato è il vapore saturo a bassa pressione. La temperatura di rigenerazione non può essere, però, troppo elevata, perché altrimenti le ammine subirebbero degradazione termica. Il gas acido uscente dalla testa della colonna di *stripping* viene raffreddato per condensare la maggior parte del vapor d'acqua. Parte di questa acqua condensata, insieme ad altra acqua pura, è continuamente reintrodotta nella soluzione per ripristinare il corretto rapporto tra ammina e acqua, al fine di evitare una concentrazione troppo elevata in ammine nella soluzione. Normalmente, infatti, le ammine sono impiegate in soluzione con acqua, perché sono composti chimici poco stabili e particolarmente corrosivi. La soluzione rigenerata viene riciclata alla colonna di assorbimento, spesso dopo essere stata filtrata attraverso un filtro che dovrebbe trattenere tutte le particelle aventi un diametro maggiore di 10 μm (Pauley et al., 1989).

Partendo dalla configurazione classica descritta, sono state introdotte delle modifiche allo scopo di ridurre i costi, cercando di contenere il numero di apparecchiature mediante studi di integrazione energetica. Le strategie adottate consistono nel recupero di energia meccanica quando le differenze di pressione tra le due colonne di assorbimento e rigenerazione sono elevate, oppure nell'utilizzo di una soluzione *split-flow* (Figura 1.2). Questa soluzione è stata proposta per la prima volta da Shoeld

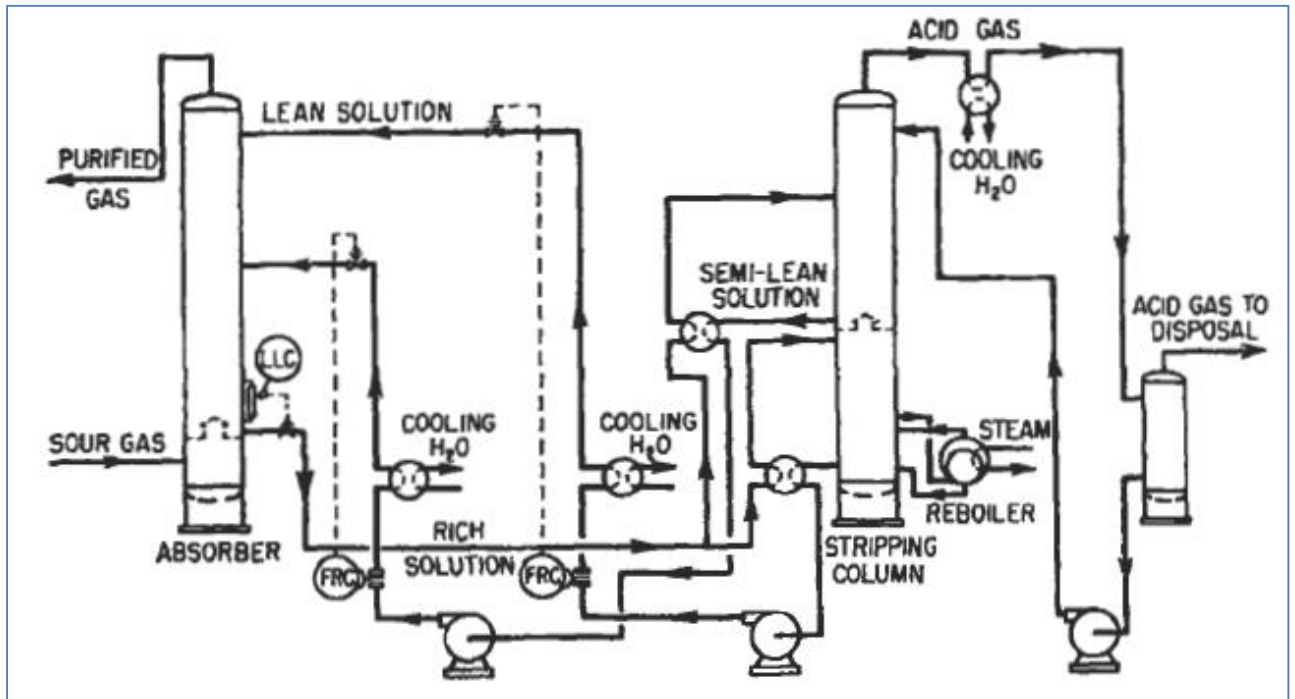


Figura 1.2. Schema di processo *split-flow* per il lavaggio dei gas con soluzioni acquose di alcanolammine (Kohl e Nielsen, 1997).

nel 1934 e consiste nel dividere il prodotto di fondo della torre di lavaggio in due correnti: una viene alimentata alla sommità della colonna di rigenerazione, mentre l'altra viene alimentata a metà colonna. La prima corrente, più consistente, viene rigenerata solo in parte, percorrendo la colonna di *stripping* fino ad un punto che si trova al di sopra dell'ingresso della seconda corrente. La corrente solo parzialmente rigenerata viene, poi, riciclata alla parte inferiore della colonna di assorbimento, così da rimuovere una buona parte dei gas acidi in ingresso.

La corrente alimentata a metà colonna di rigenerazione, invece, viene rigenerata totalmente e riciclata alla sommità della torre di lavaggio, dove riduce il contenuto di gas acidi nel gas di testa fino al grado di purezza desiderato. Questa soluzione permette di alleggerire le richieste energetiche del processo (consumo di vapore nella rigeneratrice) e di realizzare una colonna di lavaggio con un diametro della sezione di testa minore di quello della sezione intermedia, per via delle minori portate in gioco, riducendo allo stesso tempo il costo dell'apparecchiatura.

Esiste una variante della configurazione *split-flow* pensata da BASF (1988) per il processo a MDEA attivata (aMDEA), in cui tra assorbitore e rigeneratrice sono presenti due *flash-drums* operanti a due livelli di pressione differenti: la loro funzione è quella di eliminare parte dei gas prima della rigenerazione della corrente ricca (Figura 1.3). Un'altra modifica utile a migliorare le capacità dell'impianto, aumentando l'*acid gas loading* della soluzione ricca, è stata l'introduzione di un *intercooler* che ha permesso la riduzione della temperatura operativa dell'assorbitore, migliorando

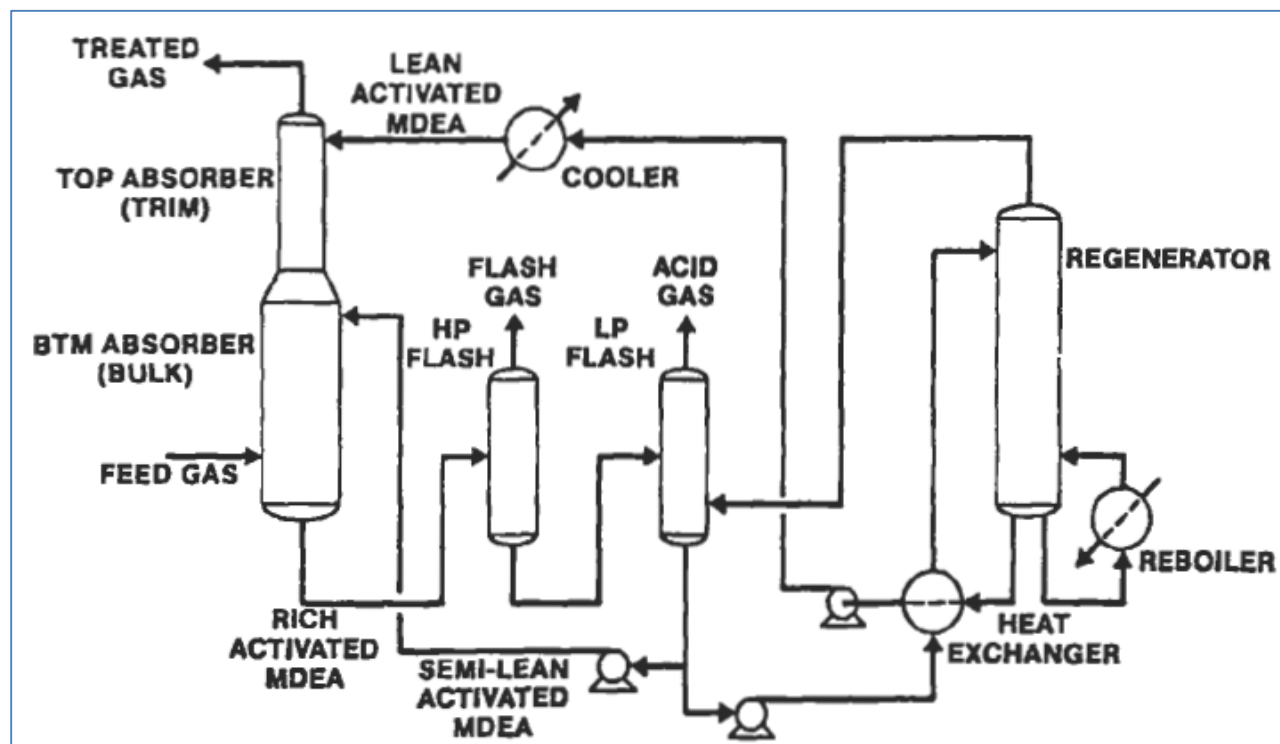


Figura 1.3. Schema di processo *split-flow* per il lavaggio dei gas con soluzioni acquose di MDEA attivata (Kohl e Nielsen, 1997).

così la solubilità dei gas acidi. Questa modifica si è rivelata particolarmente utile in un impianto di trattamento in Arabia Saudita, che utilizza diglicolammina (DGA) come solvente (Huval and van de Venne, 1981).

Per evitare, inoltre, la perdita di ammina dovuta ai trascinamenti con il gas purificato è stata proposta l'introduzione di un lavaggio con acqua in testa alla colonna di assorbimento. A tal scopo sono riutilizzabili le condense provenienti dal *drum* di separazione dei gas acidi; l'inconveniente di utilizzare queste condense è legato al fatto che parte dei gas acidi disciolti in esse verrebbero reintrodotti nel sistema.

Tra le varie modifiche allo schema base è presente anche una configurazione che prevede l'uso combinato di sistemi equicorrente e controcorrente per l'assorbimento dei gas acidi in un solvente chimico fino al raggiungimento dell'equilibrio liquido-vapore. L'uso del solo sistema in equicorrente con le ammine non permetterebbe di raggiungere efficienze di separazione elevate, possibili solo se esistono reazioni che avvengono in soluzione acquosa in maniera irreversibile, così da poter considerare trascurabili le pressioni parziali dei gas acidi in uscita. È possibile, tuttavia, inserire un assorbitore in equicorrente prima di quello in controcorrente in modo tale da aumentare le prestazioni del processo in termini di purezza raggiunta. Isom e Rogers (1994) hanno sviluppato un modello *rate-*

based, per prevedere le prestazioni di questo accoppiamento combinato equicorrente-controcorrente (Figura 1.4).

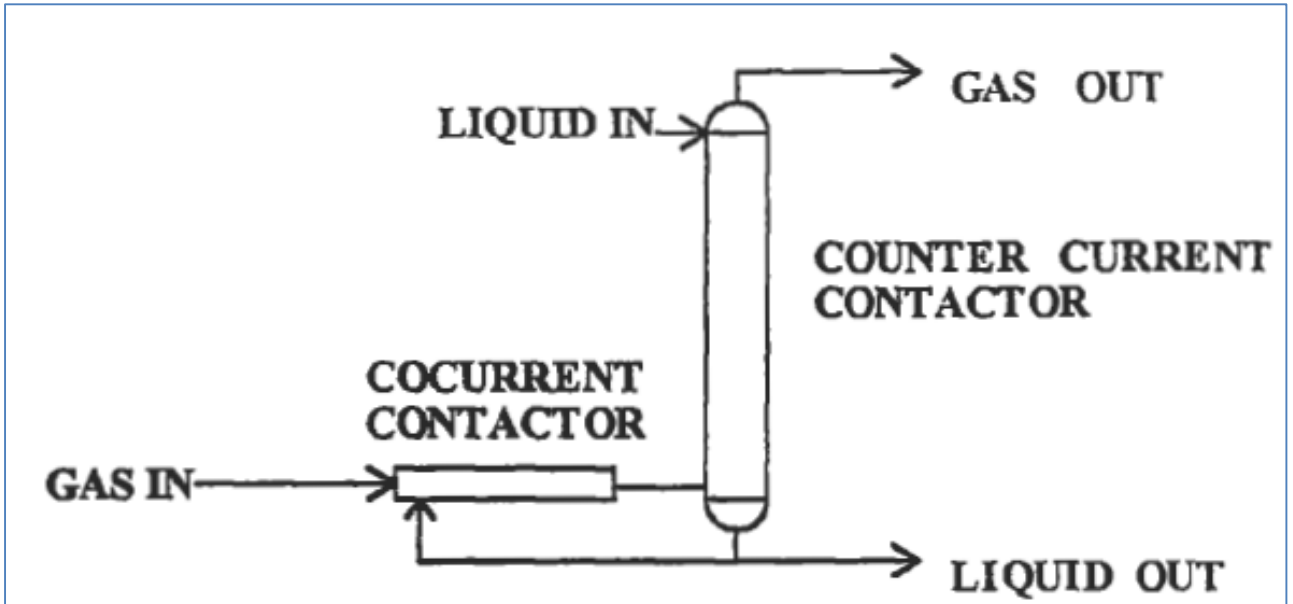


Figura 1.4. Assorbimento combinato equicorrente-controcorrente (Kohl e Nielsen, 1997).

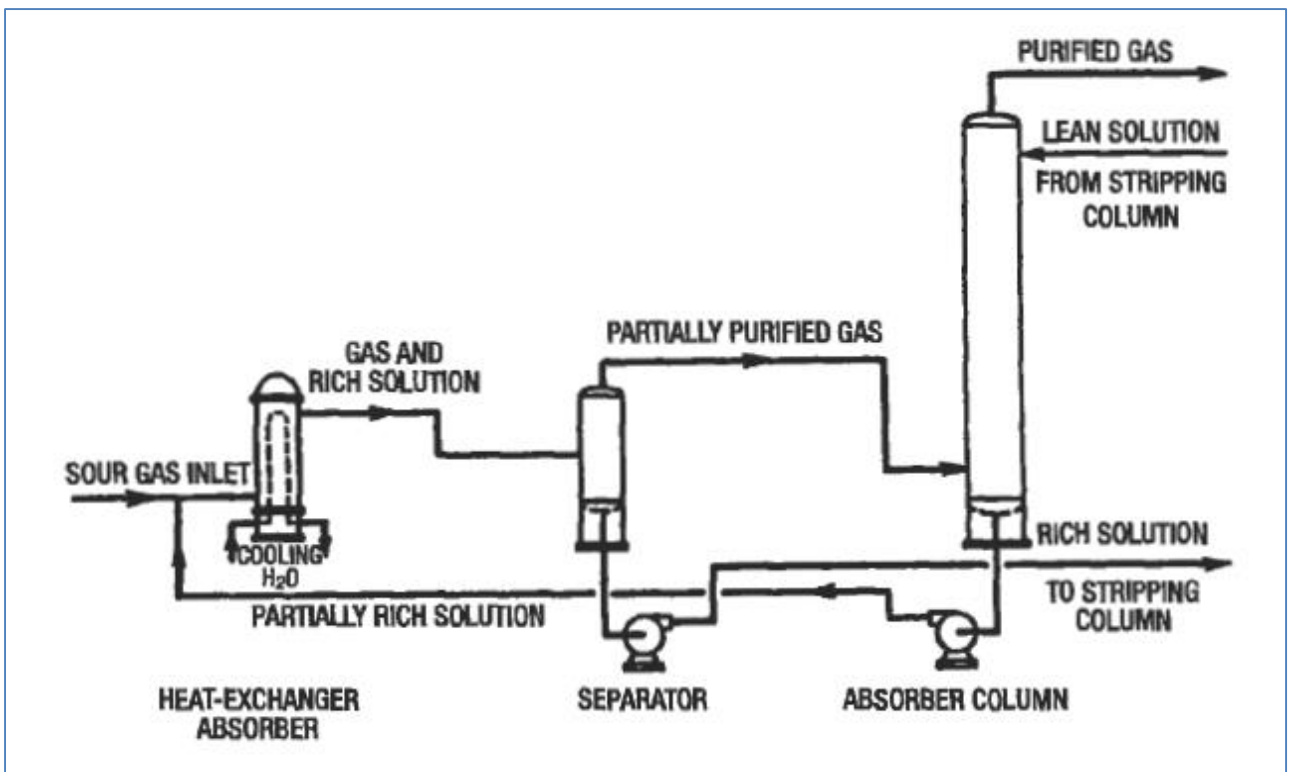


Figura 1.5. Assorbimento combinato equicorrente-controcorrente con scambiatore come contattatore iniziale (Kohl e Nielsen, 1997).

Kohl e Bechtold (1952) hanno sviluppato una soluzione simile, in cui l'assorbitore in equicorrente è uno scambiatore di calore (Figura 1.5). Questa soluzione, tuttavia, ha trovato scarsa applicazione.

Resta, comunque, interessante, per la rimozione del calore di reazione, soprattutto in località geografiche, come il Medio Oriente, dove spesso non si dispone di acqua di raffreddamento e con gli scambiatori ad aria non si riesce a raffreddare in maniera efficace la soluzione povera. È anche possibile inserire un *side-cooler*, come detto in precedenza.

Utilizzando le ammine è anche possibile eliminare composti secondari come COS, CS₂, mercaptani e, a seconda delle caratteristiche dell'ammina, anche aromatici (BTX). COS e CS₂ sono in grado di idrolizzare in acqua e reagire col solvente secondo meccanismi analoghi a quelli della CO₂.

1.1.1.2 Assorbimento con soluzioni acquose di carbonati alcalini

I processi di assorbimento con soluzioni acquose di carbonati alcalini utilizzano soluzioni di sali, tipicamente a base di carbonato di potassio (K₂CO₃) e carbonato di sodio (Na₂CO₃), in concentrazioni elevate (dell'ordine del 40 wt%) per ottenere soluzioni ad elevata capacità solvente per unità di volume.

I processi appartenenti a questa categoria possono essere distinti in processi che hanno luogo ad alta temperatura e processi che avvengono a temperatura ambiente. La maggior parte di essi riveste oggi solamente importanza storica. Gli unici processi utilizzati a livello industriale sono quelli a carbonato di potassio caldo (*hot potassium carbonate*), processi di assorbimento a temperatura ambiente con carbonato di sodio o potassio, seguito da rigenerazione sotto vuoto, e processi caustici per l'abbattimento dei mercaptani.

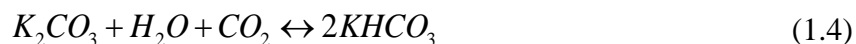
Le problematiche per questa tipologia di processo sono le elevate temperature in gioco nei processi ad alta temperatura e, in generale, le incrostazioni dovute alla precipitazione dei sali coinvolti nel processo. I processi con carbonati caldi sono, inoltre, estremamente corrosivi e necessitano di inibitori di corrosione: a tale scopo, vengono spesso utilizzati catalizzatori che permettono sia di proteggere le apparecchiature sia di aumentare le velocità di reazione.

I processi appartenenti a questa categoria non sono utilizzabili quando le pressioni parziali dei gas acidi in ingresso sono basse o quando le specifiche di produzione raggiungono livelli molto bassi. In questi casi, è necessario optare per processi ad ammine.

1.1.1.2.1 Processi ad alta temperatura

1.1.1.2.1.1 Processo *Benfield*

Questo processo è stato sviluppato dall' U.S. Bureau of Mines e utilizza soluzioni calde di carbonato di potassio per rimuovere CO₂ (e, talvolta, anche H₂S) da correnti di gas ad elevata pressione. La reazione coinvolta è la seguente:



Sebbene K₂CO₃ sia più costoso del carbonato di sodio, esso è più solubile in acqua. L'utilizzo del carbonato di potassio per la rimozione di CO₂ è noto sin dal 1904, anno in cui in un brevetto tedesco è stato descritto un processo di assorbimento di CO₂ in una soluzione calda di carbonato di potassio. Successivamente, Williamson e Mathews (1924) hanno studiato la velocità di assorbimento del biossido di carbonio in una soluzione di carbonato di potassio e hanno dedotto che, aumentando la temperatura da 25°C a 75°C, è possibile aumentare la velocità di reazione.

In seguito, il processo è stato perfezionato da Benson e Field (processo *Benfield*) negli anni Settanta, tramite l'aggiunta di promotori (ammine, in particolare DEA) che hanno permesso di migliorare la purezza dei gas prodotti. Ulteriori sviluppi sono stati conseguiti con riferimento alla possibilità di un recupero del calore interno al processo e all'impiego di impaccamenti ad alta efficienza, che migliorano le prestazioni sia dell'assorbitore che della rigeneratrice.

Lo schema del processo originario (Figura 1.6) non è molto diverso da quello dell'assorbimento con soluzione amminica descritto nel paragrafo precedente. In questo caso, però, il raffreddamento della soluzione rigenerata all'ingresso dell'assorbitore può essere evitato, essendo esso mantenuto a temperatura elevata. Queste condizioni operative consentono di ridurre la tendenza alla formazione di schiuma, che nei processi ad ammine viene accentuata dalla presenza di una terza fase costituita da idrocarburi liquidi, i quali si possono formare per condensazione alla temperatura operativa del processo ad ammine. La rigenerazione non è effettuata per riscaldamento ma per espansione della soluzione, in quanto le basse pressioni contribuiscono a spostare la reazione verso i reagenti. Rispetto al processo ad ammine, diminuisce, pertanto, il consumo di energia termica per la rigenerazione e l'uso di grandi superfici di scambio.

Lo schema del processo modificato da Benson e Field è mostrato in Figura 1.7. La soluzione rigenerata viene suddivisa in due sottocorrenti prima di entrare nella colonna di assorbimento: una piccola parte viene raffreddata e inviata in testa alla colonna di assorbimento, mentre una parte più consistente viene alimentata calda ad un'altezza inferiore. Ciò consente di ottenere una migliore

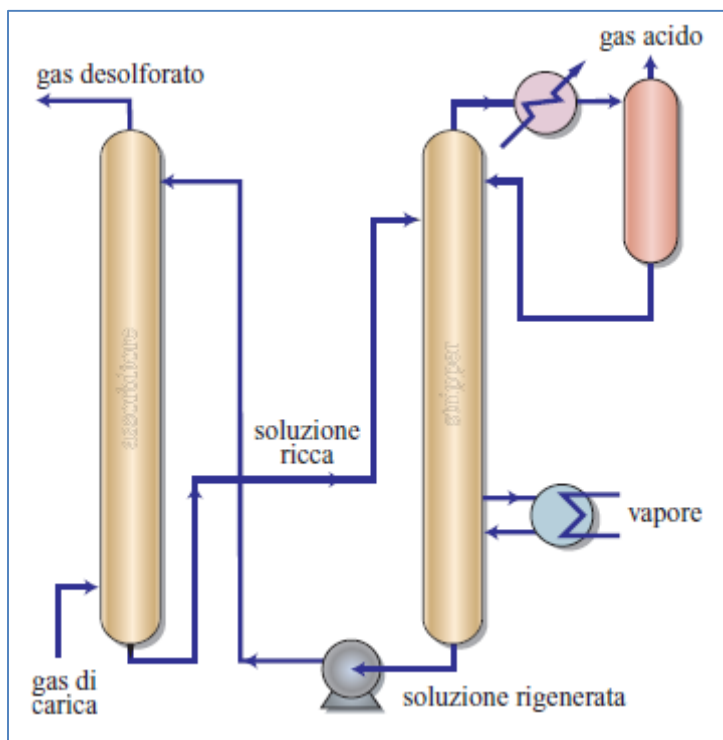


Figura 1.6. Assorbimento con carbonato potassico a caldo (Enciclopedia degli Idrocarburi, 2005).

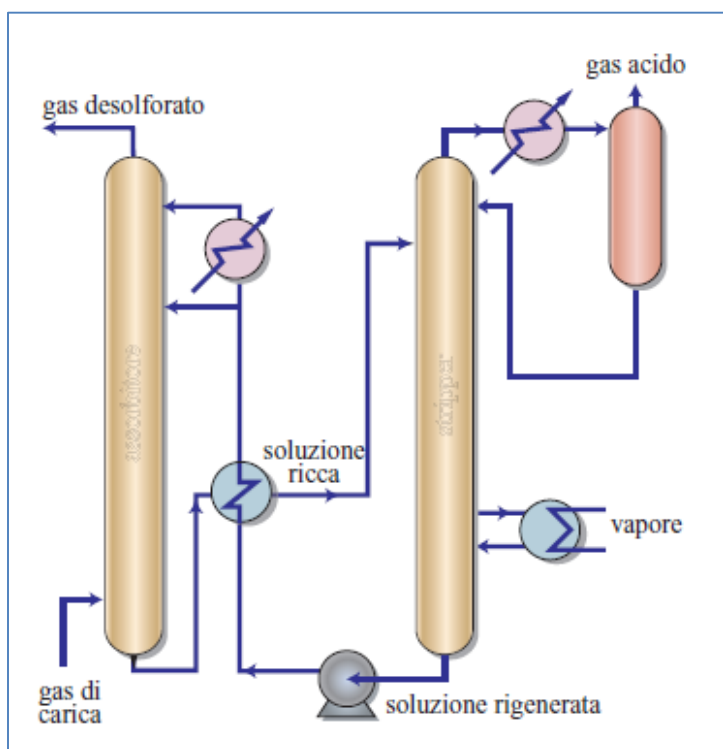


Figura 1.7. Processo Benson. (Enciclopedia degli idrocarburi, 2005).

purificazione del gas trattato, perché la pressione parziale della CO₂ all'equilibrio sopra la soluzione diminuisce al diminuire della temperatura.

Una versione più complicata del processo, chiamata *two-stage Benfield LoHeat*, è stata proposta per i casi in cui sia richiesta una rimozione maggiore di CO₂ (Figura 1.8). In questo schema, la corrente principale di solvente è prelevata dalla rigeneratrice ad una certa altezza sopra il ribollitore; l'altra corrente raggiunge la parte inferiore della rigeneratrice e riceve tutto il calore di rigenerazione. Quest'ultima corrente viene inviata in testa alla colonna di assorbimento, poiché possiede una capacità solvente maggiore e riesce ad eliminare la CO₂ residua in quantità consistenti, garantendo tenori di anidride carbonica molto bassi in uscita. La corrente principale, prelevata sopra il ribollitore, invece, viene alimentata alla sezione intermedia della torre di lavaggio. In questo modo, il calore richiesto per la rigenerazione è minore. Nei processi *LoHeat* si cerca, inoltre, di lavorare a multiplo stadio, così da aumentare l'efficienza dell'impianto del 10-15%. Ogni stadio opera ad una pressione di almeno 2 [psi] minore di quella dello stadio precedente, così da poter recuperare il vapore liberato dall'espansione per utilizzarlo nella colonna di rigenerazione, riducendo il fabbisogno esterno di *utilities* attraverso la generazione interna di parte del calore necessario al processo.

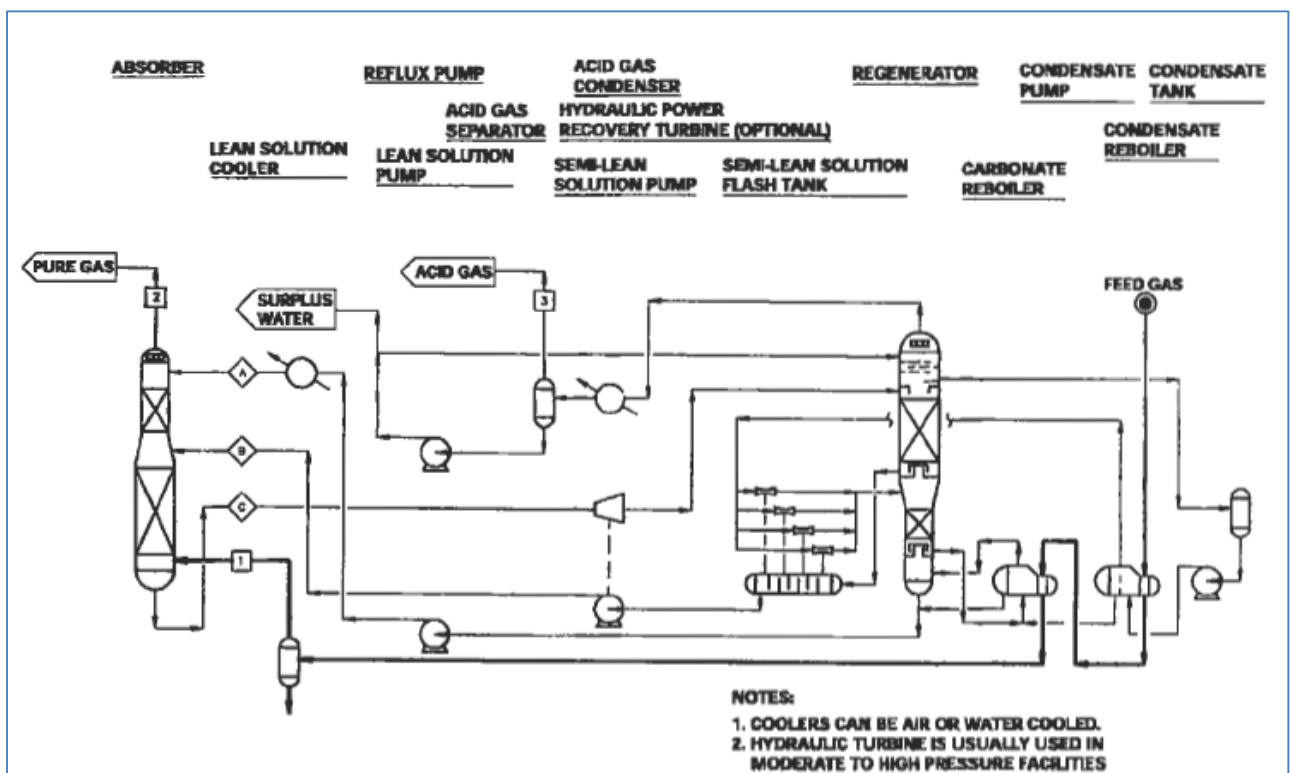


Figura 1.8. Schema del processo *Two-Stage Benfield LoHeat* a carbonato di potassio caldo. A=soluzione povera raffreddata; B=soluzione semi-povera; C=soluzione ricca; 1=alimentazione; 2=gas purificato; 3=gas acido (Kohl e Nielsen, 1997).

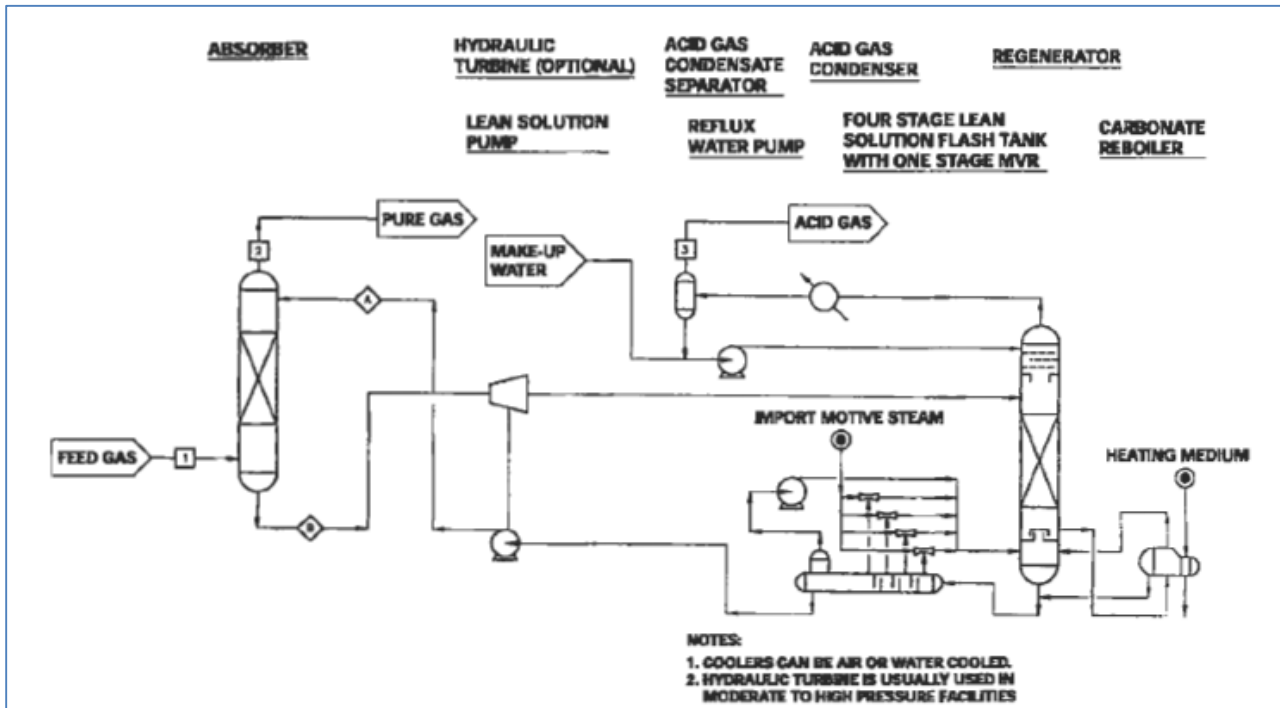


Figura 1.9. Schema del processo *Benfield LoHeat* a carbonato di potassio caldo. A=soluzione povera raffreddata; B=soluzione semi-povera; C=soluzione ricca; 1=alimentazione; 2=gas purificato; 3=gas acido (Kohl e Nielsen, 1997).

Della versione *LoHeat* esiste anche la soluzione *hybrid* (Figura 1.9), che combina l'uso di eiettori e di compressori meccanici.

Altre configurazioni possibili per il processo *Benfield* sono note con il nome di *Benfield Hi-Pure Process with LoHeat* e *Enhanced LoHeat Benfield Process* e vengono riportate in Figura 1.10 e in Figura 1.11.

Nella configurazione *Benfield Hi-Pure Process with LoHeat* viene aggiunta un'ammina nel solvente come promotore della reazione di dissoluzione della CO₂, che permette di aumentare notevolmente la purezza del gas trattato, fino a meno di 1 parte per milione di H₂S e 50 parti per milione di CO₂. Il gas viene contattato inizialmente con una soluzione di carbonato a caldo e successivamente con una soluzione amminica, così da spingere ulteriormente il grado di purezza. La rigenerazione delle due soluzioni viene effettuata in due sezioni distinte della stessa unità, così da poter riutilizzare il vapore uscente dalla sezione inferiore per rigenerare la soluzione nella sezione superiore. Il sistema si dice, quindi, termicamente integrato, in quanto si utilizza il calore in eccesso nel circuito ad ammine per fornire parte del calore utile a rigenerare la soluzione di carbonato di potassio, diminuendo così la richiesta energetica dell'impianto rispetto al processo classico *Benfield*. Sebbene i costi di investimento per questo processo *HiPure* siano maggiori di quelli della soluzione classica, la minor richiesta di *utilities* e il più alto grado di purezza raggiunto lo rendono interessante per utilizzi

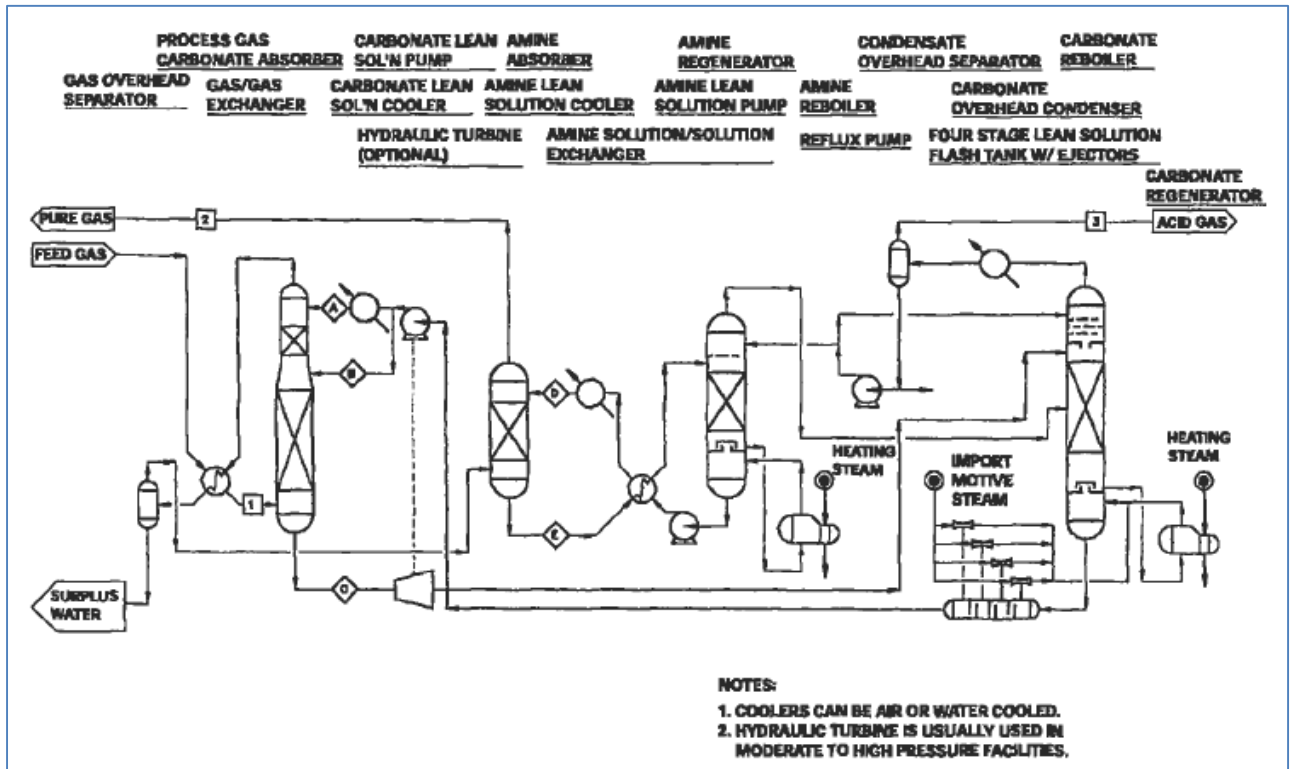


Figura 1.10. Schema del processo *Benfield Hi-Pure Process with LoHeat* a carbonato di potassio caldo. A=soluzione povera raffreddata; B=soluzione povera principale; C=soluzione ricca; D=ammina povera; E=ammina ricca; 1=alimentazione; 2=gas purificato; 3=gas acido (Kohl e Nielsen, 1997).

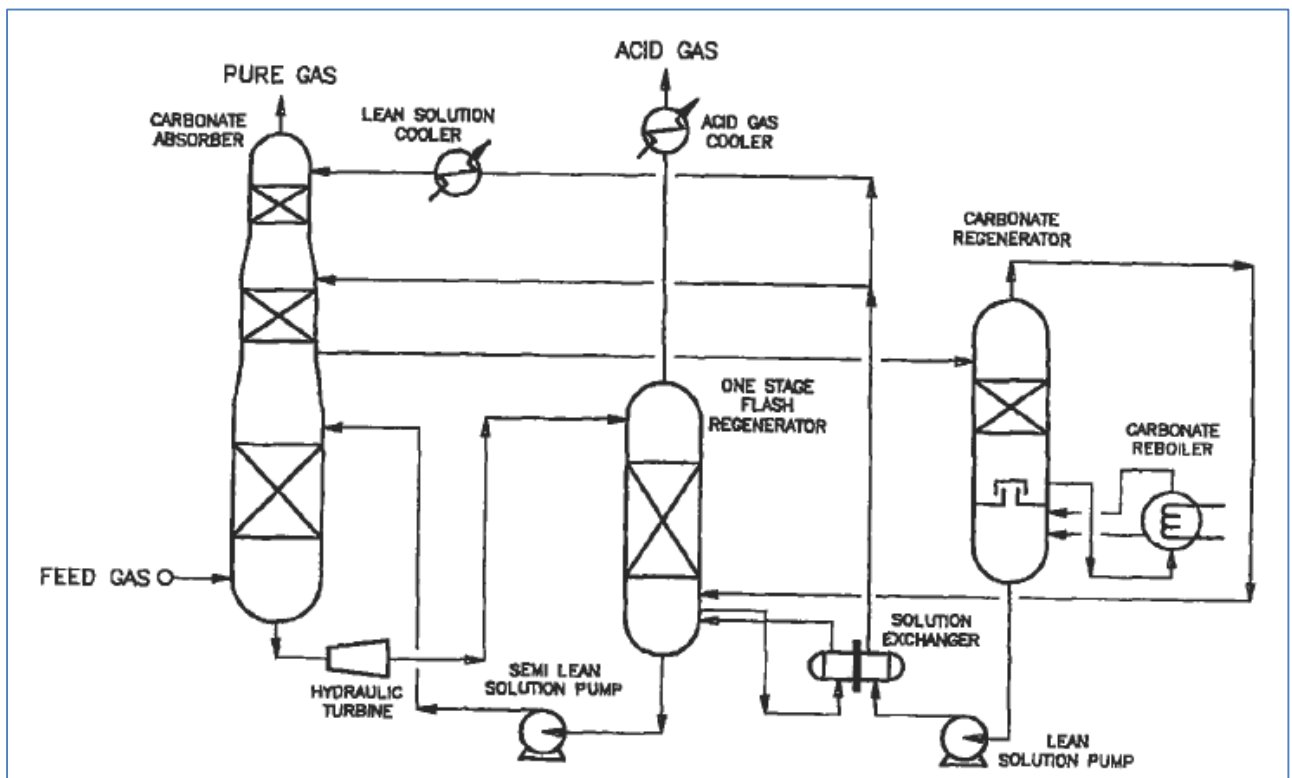


Figura 1.11. Schema del processo *Enhanced LoHeat Benfield Process* a carbonato di potassio caldo con uno stadio di *flash* per la soluzione ricca (Kohl e Nielsen, 1997).

industriali. Il processo *Enhanced LoHeat Benfield Process* mira ad ottimizzare ulteriormente il recupero del calore.

Per quanto riguarda il design delle colonne, si utilizzano impaccamenti strutturati o casuali, non piatti, per garantire una buona efficienza di contattamento ed una buona rimozione. E' possibile utilizzare impaccamenti metallici, mentre sono sconsigliati i materiali plastici perché ad alte temperature possono deformarsi o fondere. Anche l'uso dei materiali ceramici va evitato perché essi rischiano di deteriorarsi nel tempo e di rompersi, dando luogo a polveri che comprometterebbero il funzionamento delle apparecchiature.

1.1.1.2.1.2 Processo *Catacarb*

Il processo *Catacarb* (Eickmeyer, 1962) utilizza una soluzione di carbonato di potassio a caldo con aggiunta di catalizzatori nella maggior parte delle applicazioni, mentre una soluzione di borato di potassio viene usata per rimuovere H_2S in assenza di CO_2 . Gli additivi utilizzati come catalizzatori per le reazioni sia in fase di assorbimento, che di rigenerazione, svolgono anche il ruolo di inibitori di corrosione.

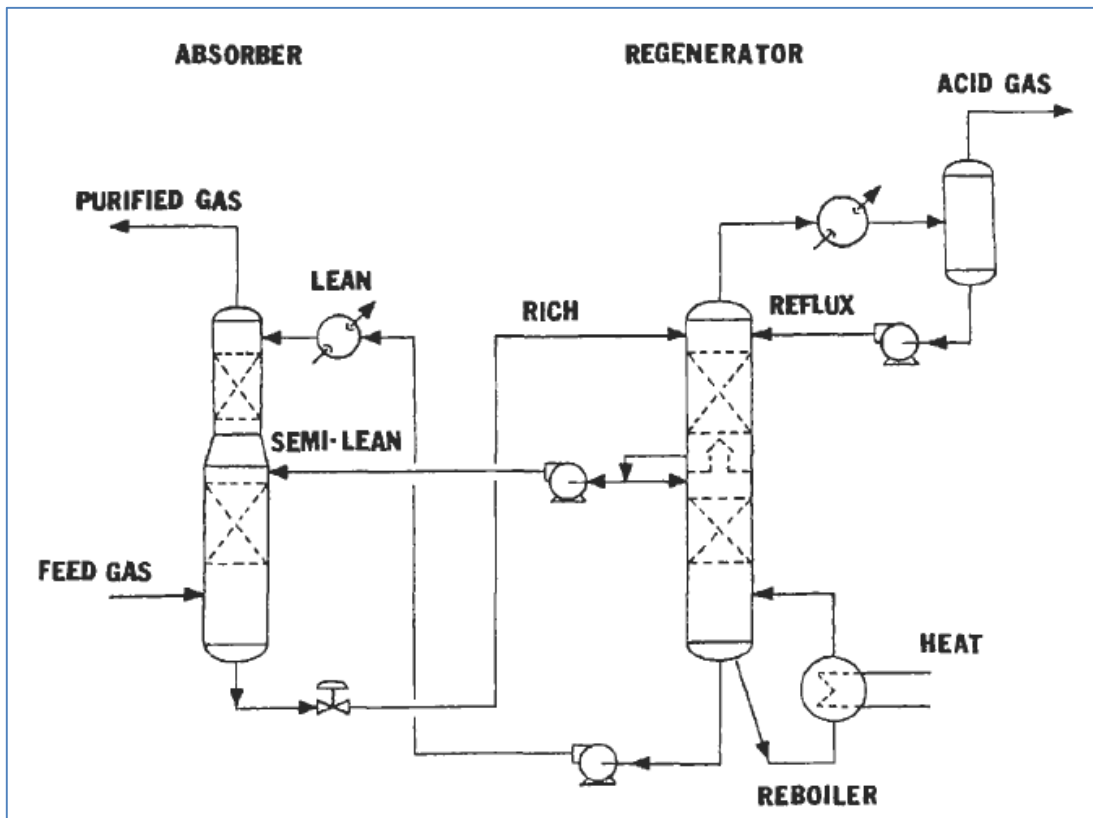


Figura 1.12. Schema del processo *Catacarb Two-Stages* (Kohl e Nielsen, 1997).

Il processo base è simile al processo *Benfield* e agli altri processi che utilizzano come solvente delle soluzioni calde di carbonato di potassio; anche in questo caso esistono diverse versioni del processo, ognuna delle quali si distingue per il grado di purezza del prodotto o per la gestione energetica del processo.

Gangriwala e Chao (1985) hanno introdotto tre tipologie principali del processo *Catacarb*. La prima è a singolo stadio: il gas viene lavato in controcorrente con la soluzione povera in una colonna di assorbimento e la soluzione ricca viene rigenerata in una semplice colonna di *stripping*. La seconda tipologia prevede uno *splitting* della soluzione rigenerata: una parte viene raffreddata e alimentata in testa all'assorbitore, mentre l'altra viene alimentata calda a circa metà altezza della colonna di assorbimento. La terza tipologia, infine, è detta *two-stage* in quanto prevede due sezioni distinte sia di assorbimento che di rigenerazione. In Figura 1.12 viene riportato lo schema del processo a due stadi. In questa configurazione una piccola parte della soluzione viene completamente rigenerata nella sezione inferiore della colonna di strippaggio ed alimentata in testa all'assorbitore per garantire la purezza richiesta, mentre una più grande quantità di solvente viene rigenerata solo parzialmente, prelevata dal fondo della sezione superiore della rigeneratrice e alimentata a metà colonna di assorbimento, per abbattere la maggior quantità possibile di gas acidi entranti in colonna. Questa configurazione permette di raggiungere purezze significative e ridurre le spese energetiche, ma comporta costi di investimento elevati.

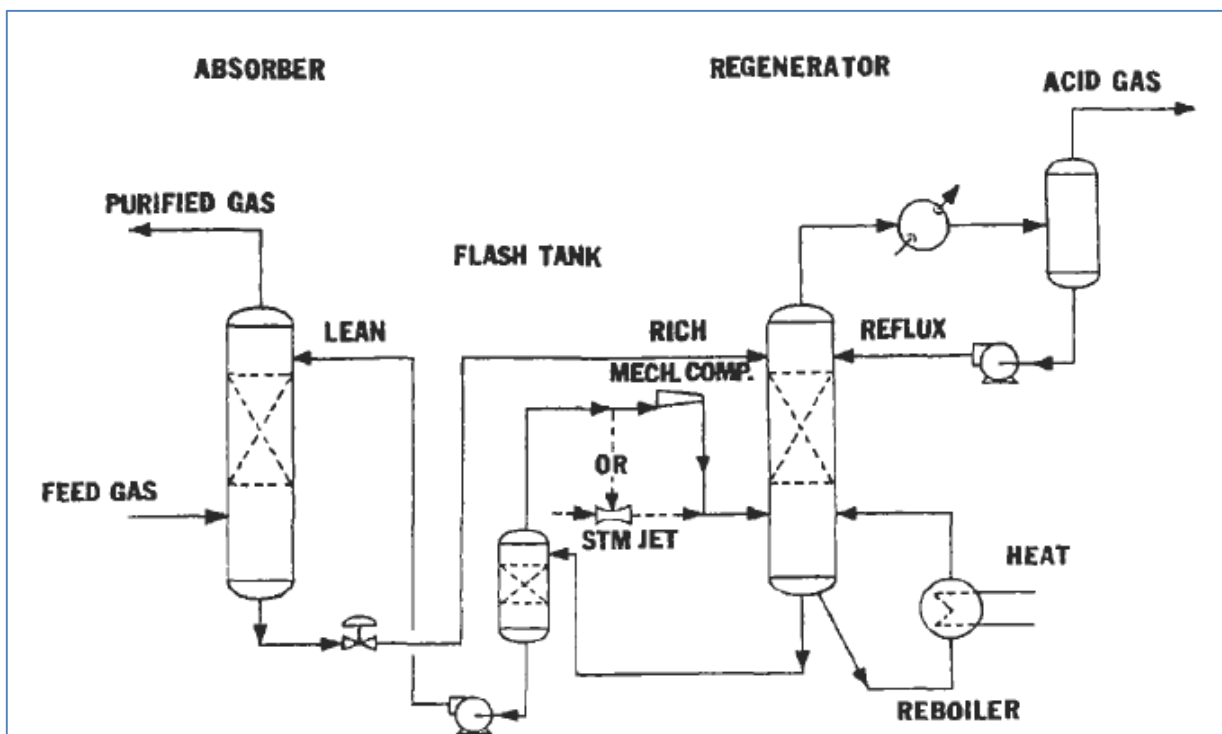


Figura 1.13. Schema del processo *Catacarb Single-Stage Low Heat* (Kohl e Nielsen, 1997).

Una configurazione particolarmente usata a livello industriale, che si aggiunge alle tre presentate in precedenza, è quella cosiddetta *Low-Heat*, dove la soluzione rigenerata viene espansa ed i vapori recuperati vengono ricompresi o tramite ugelli a vapore o con compressori meccanici per essere inviati in colonna di rigenerazione, così da diminuire la quantità di vapore necessaria nel ribollitore. Questa soluzione viene introdotta, ad esempio, nella configurazione del processo a singolo stadio (Figura 1.13).

Questo processo è in grado di rimuovere, oltre alla CO₂, anche H₂S, COS e mercaptani in quantità notevoli, permettendo di raggiungere buoni livelli di purezza del gas prodotto, qualunque sia la sua natura. Gli additivi utilizzati nel solvente possono essere sia di natura organica che inorganica, a seconda delle prestazioni richieste.

1.1.1.2.1.3 Processo *Flexsorb HP*

Il processo *Flexsorb HP* (Exxon, 1992) utilizza come solvente per il lavaggio dei gas una soluzione di carbonato di potassio a caldo con l'aggiunta di ammine stericamente impedito come promotori. L'utilizzo di questa tipologia di ammine permette di aumentare la capacità del solvente e la velocità dei fenomeni di trasporto, migliorando le prestazioni delle unità di processo.

Lo schema è simile a quello dei processi *Benfield* e *Catacarb*, che prevedono l'utilizzo di solventi misti a base di carbonato di potassio e ammine.

1.1.1.2.1.4 Processo Giammarco-Vetrocoke (G-V)

Nel processo Giammarco-Vetrocoke (Giammarco-Vetrocoke, 1950), il solvente che è stato utilizzato originariamente è arsenito di sodio o di potassio. L'utilizzo di triossidi di arsenico come promotori nei solventi a base di carbonato di sodio o di potassio permette di aumentare la velocità di assorbimento e desorbimento della CO₂, di ridurre i calori in gioco nello stadio di rigenerazione e di aumentare, allo stesso tempo, la purezza del gas lavato fino a livelli che non potrebbero essere raggiunti con le comuni unità di addolcimento a carbonato di sodio o di potassio a caldo. Gli schemi di processo (Figura 1.14 e Figura 1.15) sono simili a quelli precedentemente descritti e prevedono un lavaggio in controcorrente del gas caldo con la soluzione in una colonna a riempimento, la successiva espansione della corrente ricca per eliminare in parte la CO₂ disciolta, il riscaldamento con la corrente povera e la successiva rigenerazione. La rigenerazione può essere effettuata con vapore (Figura 1.14) o con aria (Figura 1.15).

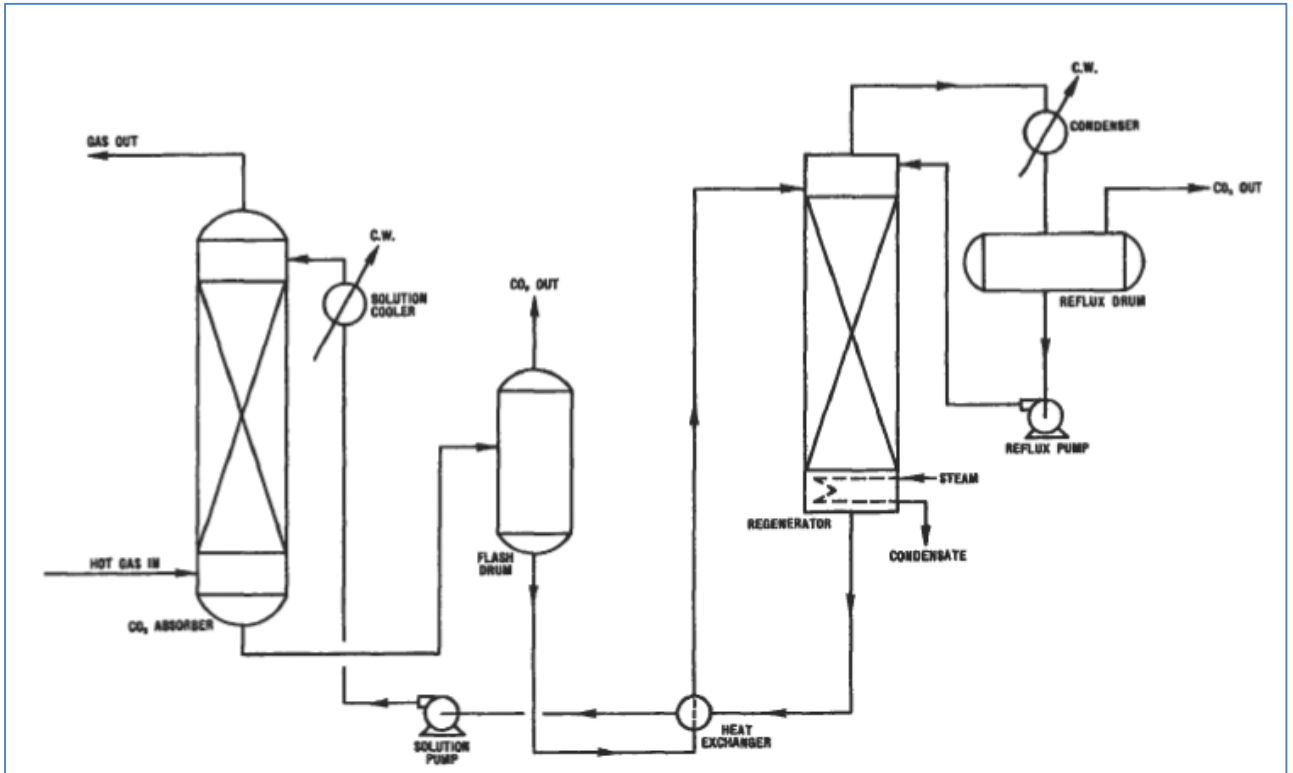


Figura 1.14. Schema del processo *Giammarco-Vetrocoker* per l'abbattimento di CO₂ con promotori arsenitici e rigenerazione a vapore (Kohl e Nielsen, 1997).

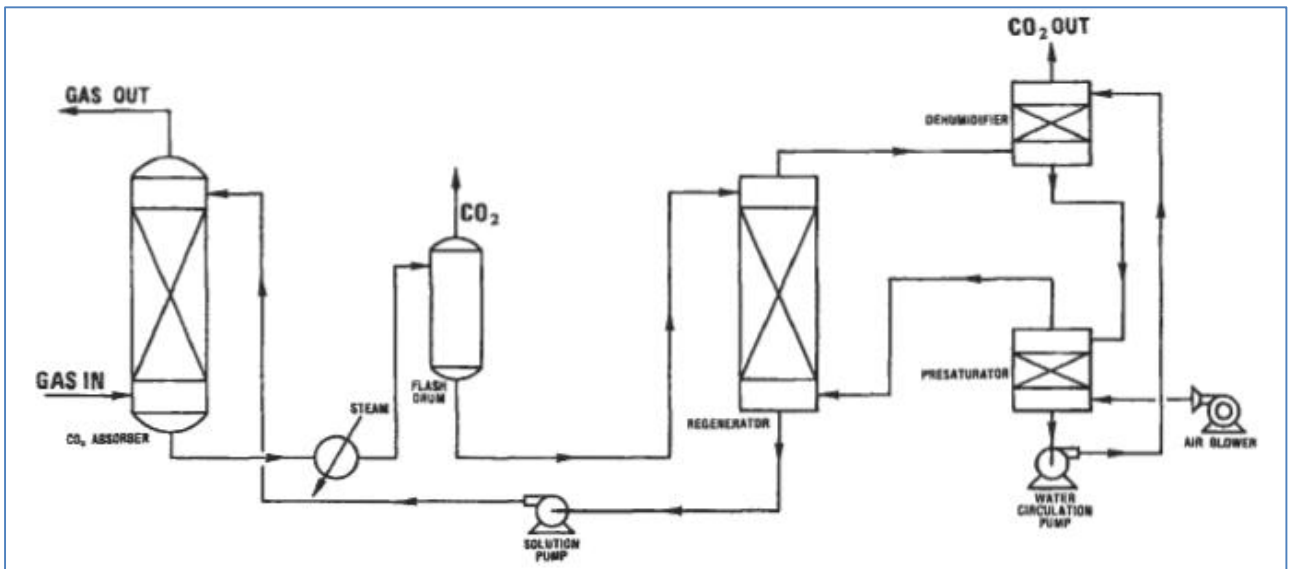


Figura 1.15. Schema del processo *Giammarco-Vetrocoker* per l'abbattimento di CO₂ con promotori arsenitici e rigenerazione ad aria (Kohl e Nielsen, 1997).

L'utilizzo di composti contenenti arsenico, tuttavia, è stato rimpiazzato da promotori organici non tossici, per motivi ambientali legati alla pericolosità dei composti a base di arsenico. Questa modifica non ha portato ad alcuna perdita di capacità solvente, mantenendo invariata la prestazione del

processo e riducendo i costi di gestione delle unità, grazie all'utilizzo di un composto non tossico come promotore.

In seguito alla modifica introdotta, attualmente si preferisce utilizzare, dunque, carbonato di potassio a caldo come solvente, con l'aggiunta di glicina o glicina attivata da ammine come promotori. Lo scopo dell'ammina è quello di catalizzare la decomposizione del carbammato di glicina, favorita ad elevate temperature, aumentandone la capacità di assorbimento e riducendo la quantità di glicina necessaria, data la velocità con cui il carbammato idrolizza, rendendo la glicina nuovamente disponibile.

Lo schema del processo che utilizza promotori organici non tossici è riportato in Figura 1.16. L'utilizzo di una rigenerazione a due stadi di pressione permette una buona gestione del calore, mentre la suddivisione della portata di solvente povero permette una completa rimozione dei gas acidi. La soluzione in uscita dalla coda della rigeneratrice ad alta pressione viene espansa e inviata in coda alla torre di rigenerazione a bassa pressione; viene, quindi, pompata in testa all'assorbitore. Una parte del solvente viene, invece, prelevata dalla sezione superiore della rigeneratrice ad alta pressione, espansa ed alimentata nella sezione superiore della rigeneratrice a bassa pressione, da cui viene prelevata e alimentata a metà della colonna di lavaggio del gas per assorbire la CO₂ inizialmente presente nel gas alimentato.

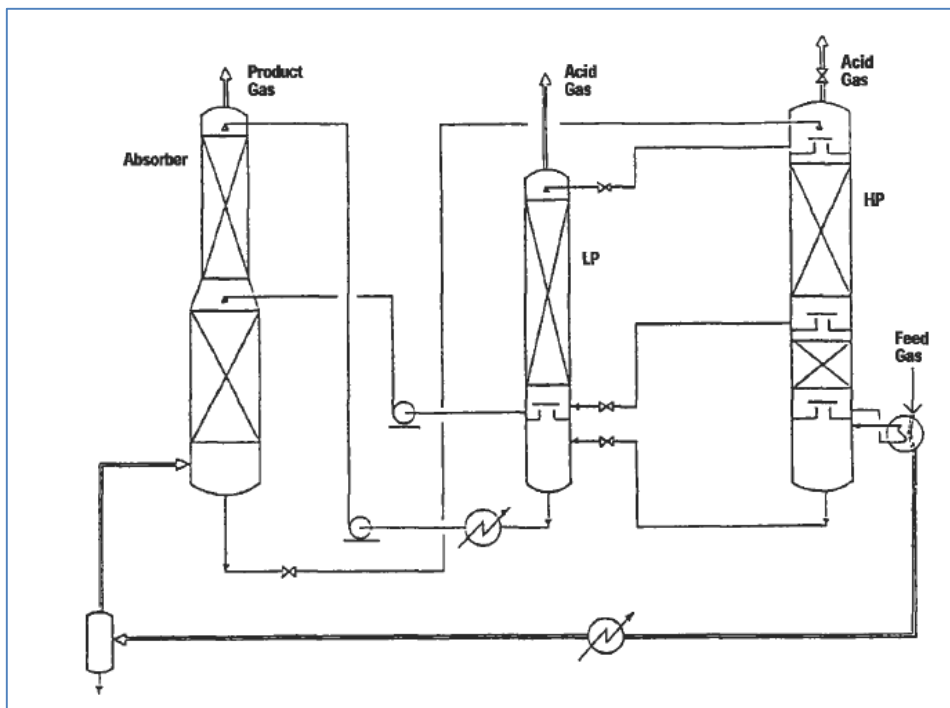


Figura 1.16. Schema del processo *Giammarco-Vetrocoke* con *splitting* della portata di solvente e rigenerazione a due stadi di pressione. (Kohl e Nielsen, 1997).

1.1.1.2.2 Processi a temperatura ambiente

1.1.1.2.2.1 Processo *Seaboard*

Il processo *Seaboard* (*Koppers Company Inc.*, 1920) è un processo di rimozione di H_2S da correnti gassose che sfrutta come solvente il carbonato di sodio a temperatura ambiente, generalmente in concentrazione del 3.0-3.5% in peso. Le efficienze di abbattimento sono dell'ordine dell'85-95%.

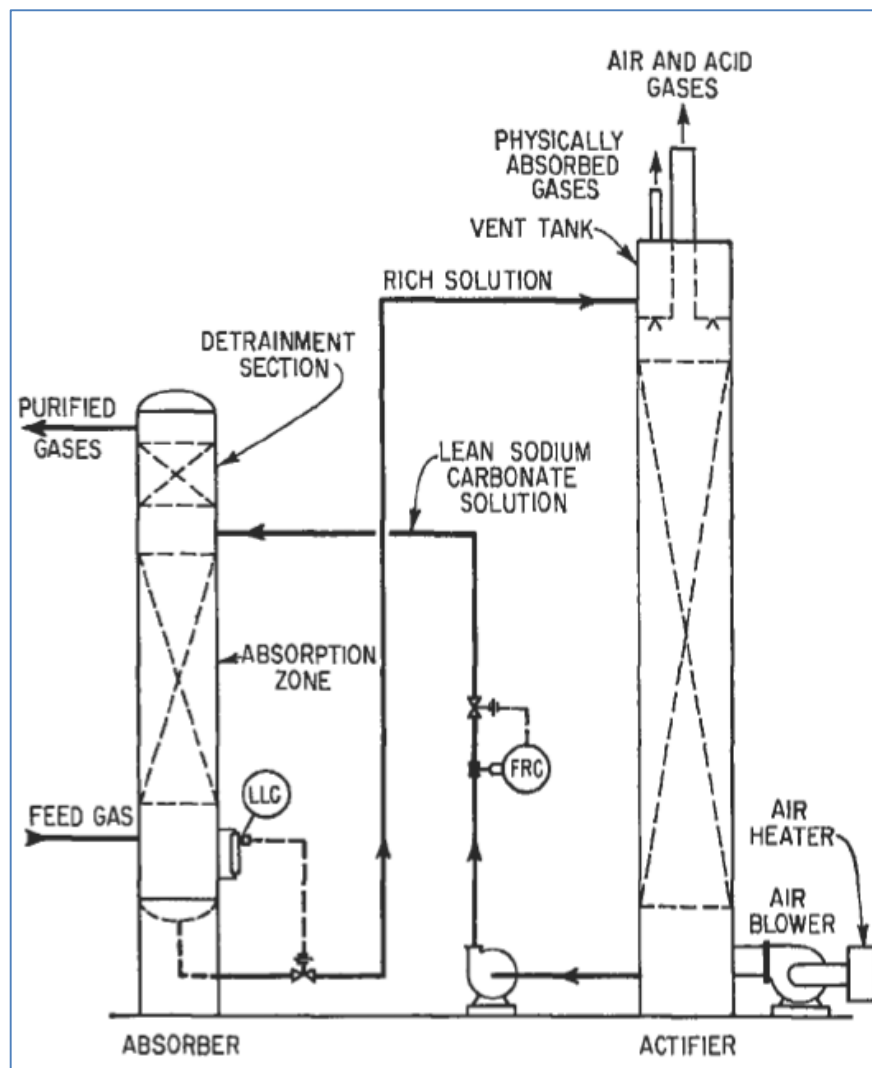


Figura 1.17. Schema del processo *Seaboard* per l'abbattimento di H_2S con rigenerazione ad aria (Kohl e Nielsen, 1997).

Il processo, molto semplice, prevede l'uso di una colonna di assorbimento e di una rigeneratrice ad aria. L'uso di aria rappresenta, tuttavia, uno svantaggio per il processo in questione: l'introduzione di ossigeno nel sistema provoca, infatti, la comparsa di reazioni parassite che portano alla formazione di un sale stabile, il tiosolfato di sodio, con perdita di solvente, abbassamento dell'efficienza di

purificazione e problemi nello smaltimento dell'aria contenente acido solfidrico, che deve essere soggetta ad opportuni trattamenti prima di essere scaricata in atmosfera. In Figura 1.17 si riporta lo schema di processo. La rigenerazione avviene in una torre in cui si insuffla aria a bassa pressione.

1.1.1.2.2 Processo *Vacuum Carbonate*

Il processo, sviluppato da *Koppers Company Inc.* (1925), utilizza una colonna di rigenerazione per la soluzione di carbonato di sodio che opera sotto vuoto. Questa tecnologia proviene dal miglioramento del processo *Seaboard* e permette di ottenere una corrente contenente acido solfidrico concentrata e di più facile smaltimento. L'utilizzo di una colonna di *vacuum* consente, inoltre, di ridurre i consumi di vapore di circa un sesto rispetto a quello richiesto da una normale rigeneratrice operante a pressione atmosferica. Alcune di queste unità, utilizzate principalmente per il trattamento di gas di cokeria, sono ancora attive, mentre altre sono state convertite in impianti di conversione di H_2S in zolfo elementare.

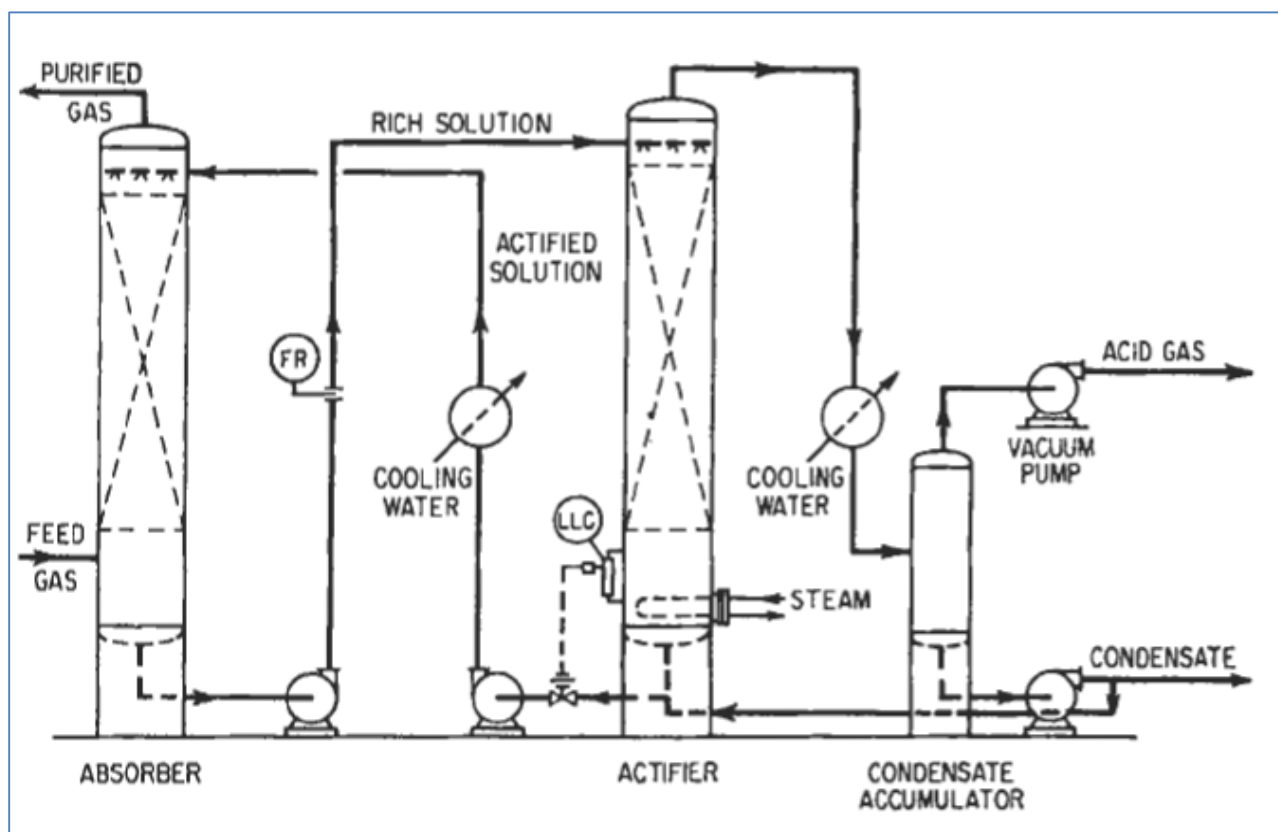


Figura 1.18. Schema del processo *Vacuum Carbonate* per l'abbattimento di H_2S (Kohl e Nielsen, 1997).

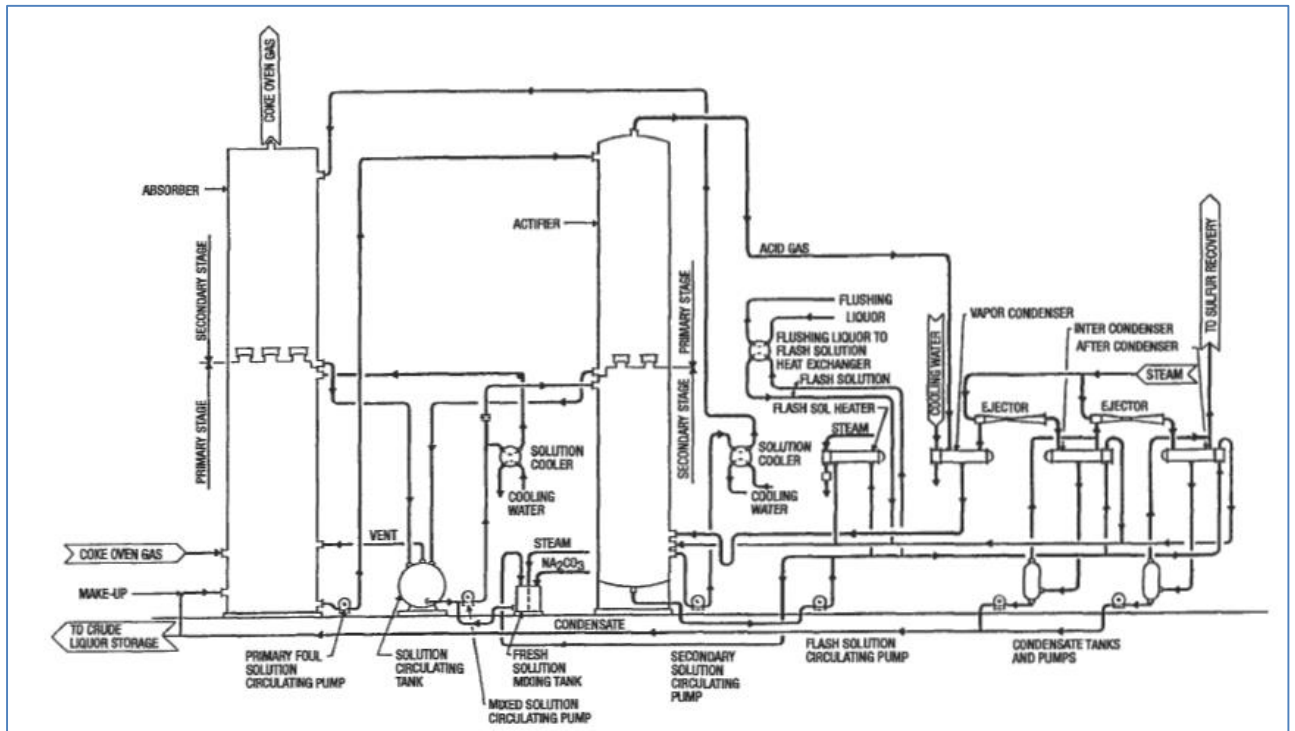


Figura 1.19. Schema del processo *Vacuum Carbonate* per l'abbattimento di H_2S a due stadi (Kohl e Nielsen, 1997).

L'impianto è costituito da un assorbitore, dove avviene il contattamento tra il gas da lavare e una soluzione diluita di carbonato di sodio, e una rigeneratrice, in cui la soluzione ricca viene rigenerata sotto vuoto per *stripping* con vapore. La soluzione rigenerata viene pompata ad un *cooler* e rinviata alla sommità dell'assorbitore. I gas acidi uscenti dalla testa della rigeneratrice vengono eliminati, mentre le condense vengono reintegrate con la soluzione rigenerata alimentata in testa all'assorbitore. In Figura 1.18 viene riportato lo schema del processo.

E' possibile ottimizzare lo schema da un punto di vista energetico. Esiste, infatti, uno schema alternativo a due stadi (Figura 1.19), che prevede il contattamento del gas con una soluzione semirigenerata nella sezione inferiore dell'assorbitore (primo stadio) e con la soluzione totalmente rigenerata nella sezione superiore della torre di lavaggio (secondo stadio). Questa modifica permette di spingere la purezza dei gas in uscita e, allo stesso tempo, di ridurre la spesa energetica, in quanto non tutta la soluzione viene rigenerata. In questo schema è previsto anche un recupero termico finalizzato alla riduzione del fabbisogno di vapore nella rigeneratrice.

1.1.1.2.2.3 Processo *Vacasulf*

Il processo *Vacasulf* (Figura 1.20) è molto simile al processo *Vacuum Carbonate*, poiché utilizza una soluzione di carbonato di sodio per l'abbattimento di acido solfidrico e rigenerazione sottovuoto.

La prima colonna di assorbimento lavora a pressione praticamente atmosferica; la seconda colonna lavora, invece, a 12 [bar] ed è seguita da uno *scrubber* a idrossido di sodio, che permette di abbassare ulteriormente il livello di H₂S presente nel gas. La corrente ricca prelevata dal fondo dell'assorbitore a bassa pressione viene inviata al secondo assorbitore, poiché essa presenta ancora un buon comportamento solvente ed è in grado di assorbire altro idrogeno solforato alle pressioni parziali di H₂S esistenti nella sezione inferiore dell'assorbitore ad alta pressione. La corrente rigenerata viene suddivisa tra le due colonne di lavaggio. Poiché la temperatura operativa è quella ambiente, è lecito in questo caso lavorare con impaccamenti plastici (polietilene) senza compromettere il funzionamento dell'apparecchiatura, a differenza di quanto visto nel caso del processo *Benfield*. Il grado di purezza del gas che è possibile ottenere con questo schema risulta elevato.

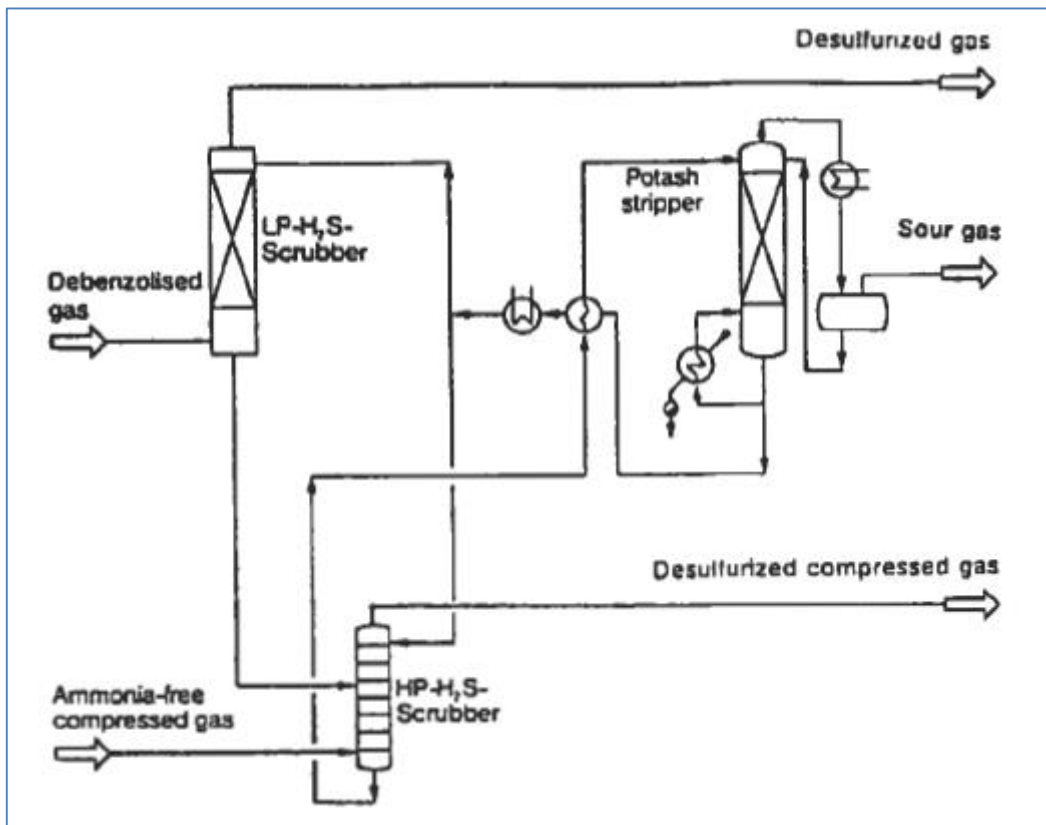


Figura 1.20. Schema del processo *Vacasulf* per l'abbattimento di H₂S con colonne di assorbimento a due stadi di pressione (Kohl e Nielsen, 1997).

1.1.1.2.2.4 Processo al fosfato di tripotassio

Questo processo è stato introdotto da *Shell* (1934) per l'abbattimento di acido solfidrico mediante una soluzione di fosfato di tripotassio (Figura 1.21).

I principali vantaggi che esso offre sono la scarsa volatilità del solvente, la sua insolubilità nella fase idrocarburica e una reattività nulla con il solfuro di carbonile (COS) ed con altre impurezze. Rispetto alle ammine, il fosfato di tripotassio mostra una spiccata selettività nei confronti di H_2S in presenza di CO_2 . Da quando, tuttavia, si è deciso di limitare e ridurre le emissioni di anidride carbonica, questa soluzione è stata praticamente soppiantata dai lavaggi ad alcanolammine, nonostante fosse più economica.

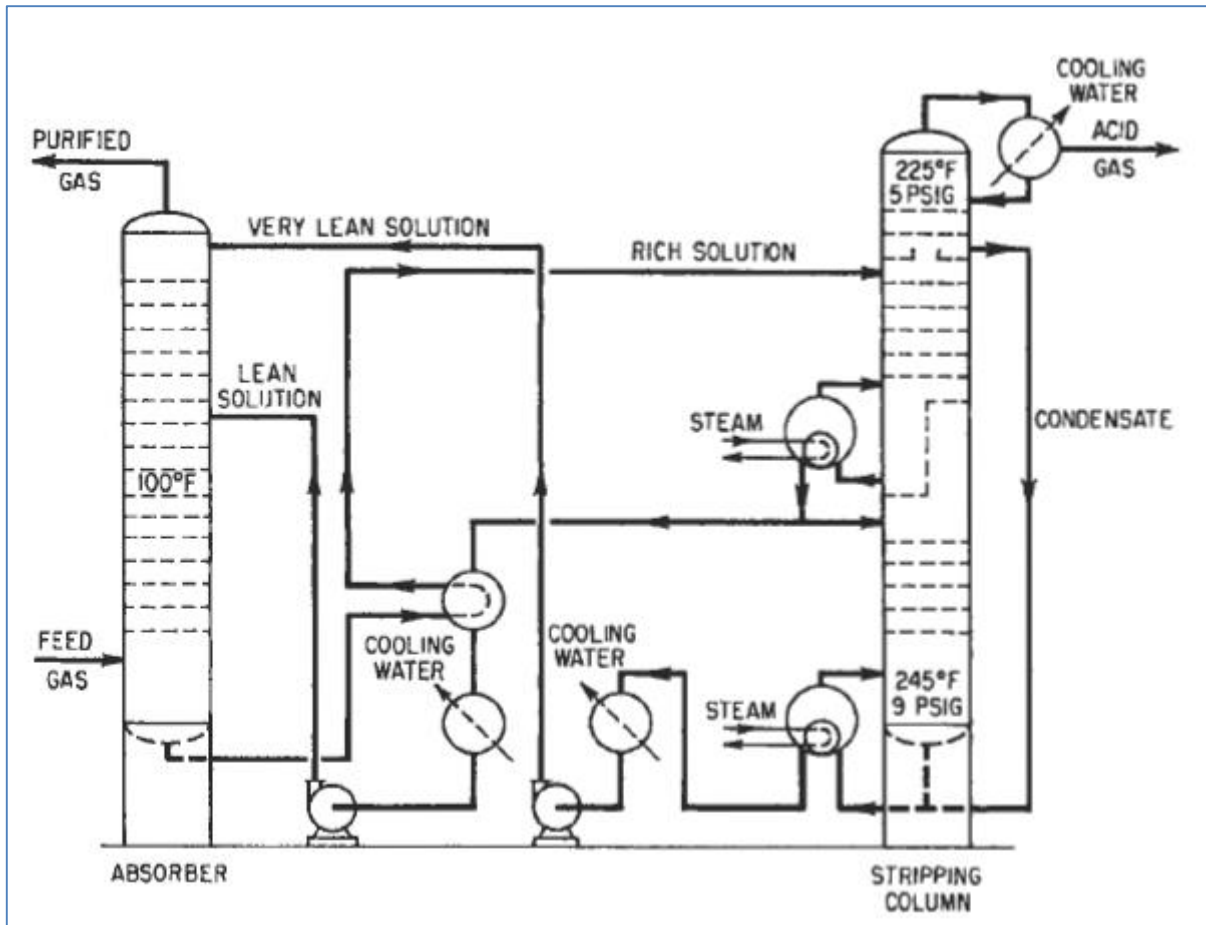


Figura 1.21. Schema del processo al fosfato di tripotassio per l'abbattimento di H_2S con *splitting* della portata di solvente (Kohl e Nielsen, 1997).

1.1.1.2.2.5 Processo al fenolato di sodio

Come il processo al fosfato di tripotassio descritto nel paragrafo precedente, il processo al fenolato di sodio assume solamente rilevanza storica. Sviluppato da *Koppers Company Inc.*, è stato utilizzato per molti anni, ma attualmente non trova applicazione a livello industriale ed è stato soppiantato da altri processi per via delle basse efficienze di rimozione di H_2S (dell'ordine del 90%) e dell'elevato consumo di vapore.

1.1.1.2.2.6 Processo Alkacid

Questo processo è stato sviluppato in Germania da *I.G. Farbenindustrie* (1935) e formalmente commercializzato da *BASF*. Esso comprende tre processi differenti in cui vengono adottate tre diverse soluzioni di assorbimento. Come solvente viene utilizzata una miscela di ioni provenienti da una base inorganica forte e un acido organico debole e non volatile, con composizione differente a seconda del contenuto di H_2S e CO_2 nel gas alimentato. In tutte le variazioni dello schema base si utilizza un ciclo termico per rigenerare il solvente.

Anche questa soluzione riveste oggi giorno solamente rilevanza storica e non viene più utilizzata a livello industriale, dopo che *BASF* ha convertito questo processo in un processo a MDEA attivata (aMDEA).

1.1.1.2.2.7 Lavaggi caustici

Soluzioni di idrossido di sodio o di potassio sono dei solventi molto efficienti per l'abbattimento dei gas acidi, anche se presentano il grosso inconveniente di non essere rigenerabili. Questo si verifica per via della formazione di sali stabili (carbonato di sodio e solfuro di sodio) durante la reazione in acqua con H_2S e CO_2 .

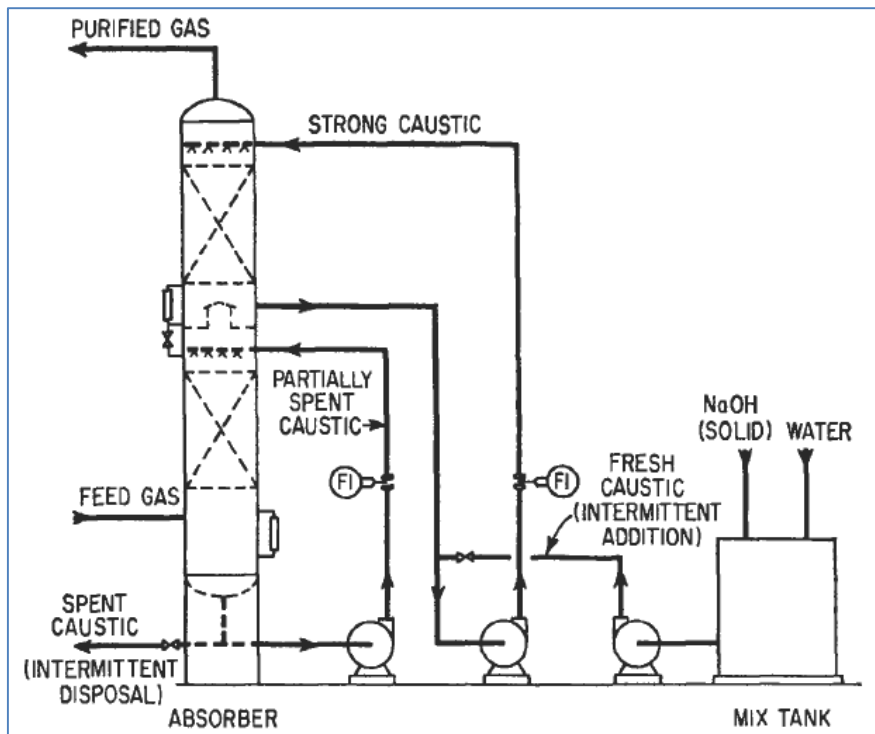


Figura 1.22. Schema dei lavaggi caustici per la rimozione di tracce di CO_2 da correnti gassose o aria (Kohl e Nielsen, 1997).

Con questa soluzione è possibile rimuovere anche i mercaptani, coi quali si verifica la formazione di sali (mercaptidi) che possono essere decomposti mediante riscaldamento o ossidazione con aria, a differenza dei sali che si formano con H_2S e CO_2 . In Figura 1.22 viene riportato uno schema del processo per l'abbattimento della CO_2 con soluzioni caustiche: vista la formazione di carbonato di sodio, è necessario aggiungere una soluzione fresca di idrossido di sodio all'alimentazione, per mantenere il carattere basico del solvente.

La Figura 1.23 mostra lo schema per il lavaggio caustico di gas da H_2S : questa soluzione risulta essere economicamente vantaggiosa solamente quando si hanno piccole quantità di gas acido da rimuovere, ad esempio nei pozzi di estrazione di oli o gas remoti, dove piccole concentrazioni di gas acido devono essere ridotte per proteggere i compressori e le apparecchiature dai loro effetti corrosivi. L'impianto è molto compatto e prevede un assorbitore che opera a bassi tempi di residenza per minimizzare il co-assorbimento di H_2S e CO_2 . Ottenere un'ottima selettività in questa tipologia di lavaggio è fondamentale per evitare l'ostruzione delle apparecchiature da parte dei sali stabili che si possono formare per reazione con la CO_2 .

In Figura 1.24 si riporta lo schema per la rimozione dei mercaptani attraverso salificazione per reazione con soda. E' importante che il gas, prima di entrare nell'unità per l'abbattimento dei mercaptani, presenti un tenore molto basso di CO_2 ed H_2S per ridurre gli effetti delle reazioni

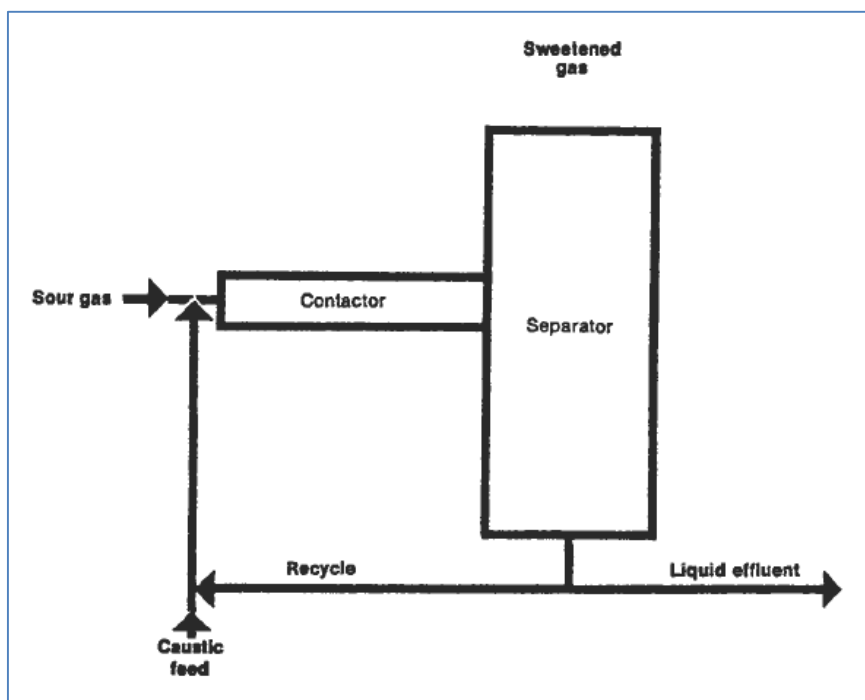


Figura 1.23. Schema dell'assorbitore *DOW* a basso tempo di contatto per i lavaggi caustici per la rimozione di H_2S da correnti gassose (Kohl e Nielsen, 1997).

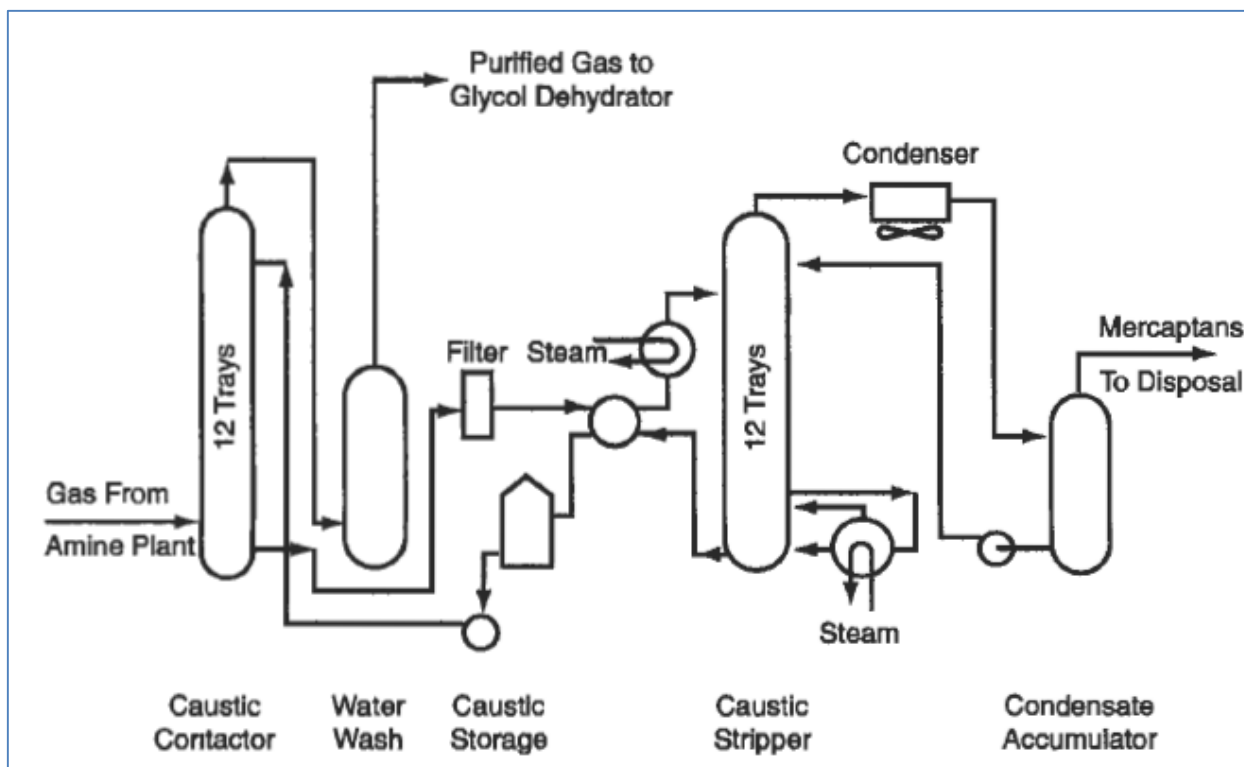


Figura 1.24. Schema dell'assorbimento dei mercaptani con solvente caustico e rigenerazione termica (Kohl e Nielsen, 1997).

competitive col solvente, che farebbero perdere efficacia. Occorre, inoltre, prestare attenzione a tutte le reazioni che portano alla perdita di solvente (reazioni con CO₂ e impurità dell'acqua di reintegro) e alla formazione di schiume che possono degradare la miscela; occorre, quindi, eliminare prima gli idrocarburi condensabili e usare acqua demineralizzata per il reintegro.

1.1.1.2.2.8 Processo *UOP Merox*

Il processo *Merox* è stato prodotto e commercializzato dalla *UOP* (1958) per realizzare l'ossidazione catalitica dei mercaptani a disolfuri a temperatura ambiente. Questa soluzione è applicabile sia al trattamento di correnti gassose sia alla purificazione degli idrocarburi liquidi. Il solvente di lavaggio è una soluzione di idrossido di sodio, nei confronti del quale i mercaptani presentano una elevata reattività. La rigenerazione viene effettuata mediante ossidazione dei mercaptani con aria e successiva separazione dei disolfuri formati in un decantatore (Figura 1.25).

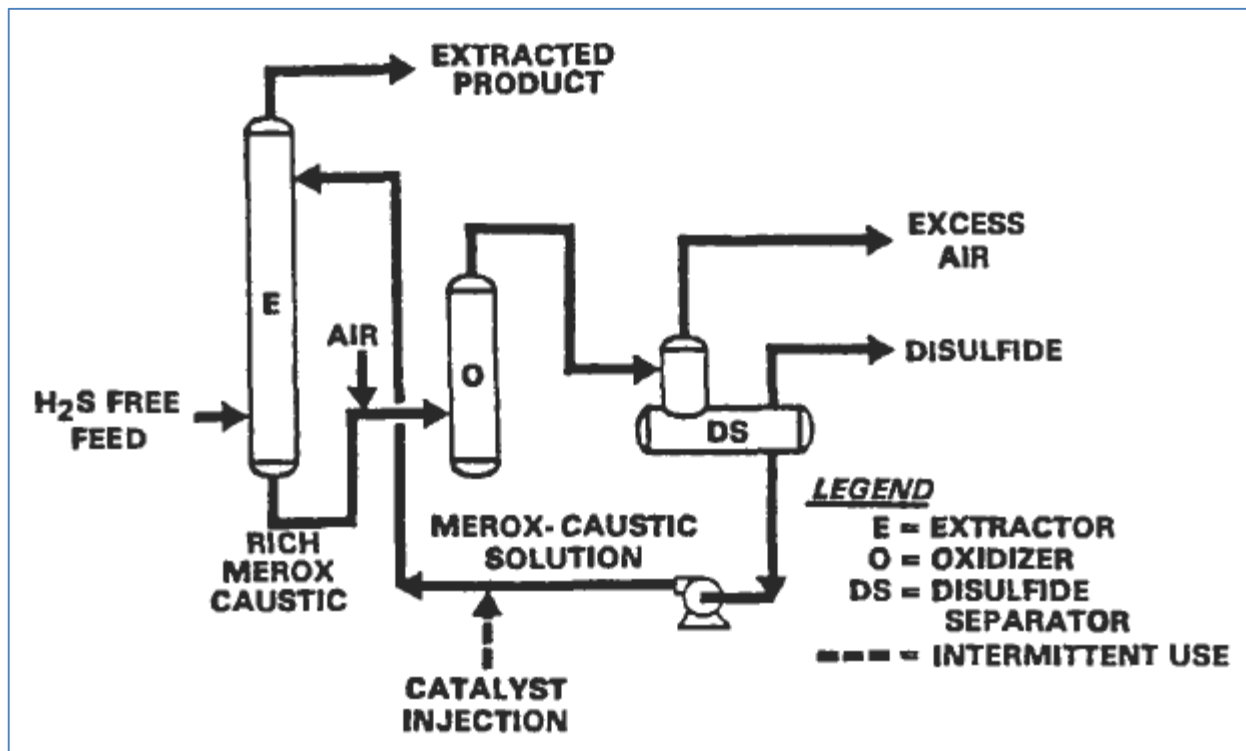


Figura 1.25. Schema del processo *UOP Merox* (Kohl e Nielsen, 1997).

1.1.1.2.2.9 Processo *Merichem*

Il processo *Merichem* viene utilizzato per l'eliminazione dei mercaptani da gas o liquidi, come il processo *UOP Merox*. L'unità di contattamento, chiamata "*FIBER-FILM*", consiste in una sezione a fibre metalliche verticali, ricoperte di un film di soda caustica per il contattamento col gas. In Figura 1.27 viene riportato lo schema a blocchi che rappresenta la sequenza delle operazioni che vengono effettuate nel processo *Merichem* per l'abbattimento dei gas acidi e dei mercaptani, in Figura 1.26 il disegno dell'apparecchiatura.

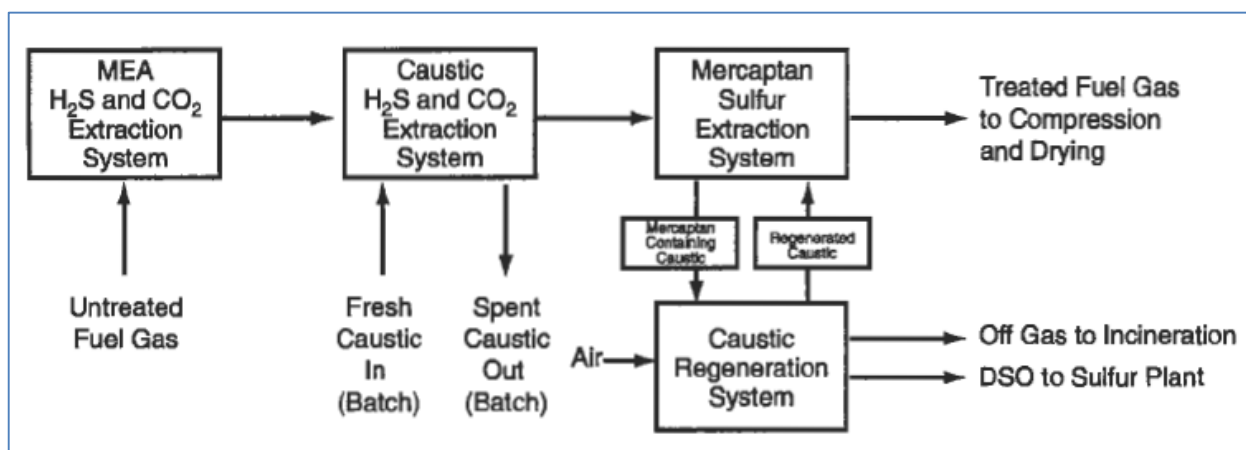


Figura 1.26. Schema a blocchi per il processo *Merichem* (Kohl e Nielsen, 1997).

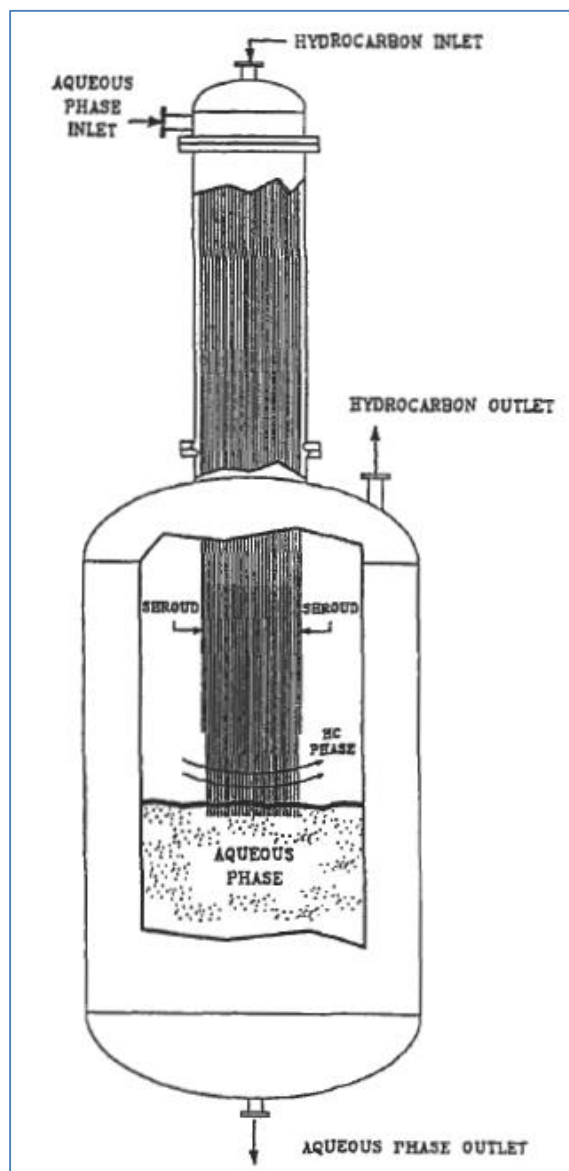


Figura 1.27. Contattatore FIBER-FILM™ per il processo Merichem (Kohl e Nielsen, 1997).

1.1.2 Processi di assorbimento fisico

In molti casi, specialmente quando la concentrazione di H_2S e CO_2 nel gas da trattare è molto elevata, un trattamento chimico con solvente può risultare economicamente svantaggioso per i costi di rigenerazione e reintegro delle perdite; ciò ha portato allo sviluppo di processi che impiegano un solvente fisico per lavare il gas. In un lavaggio con solvente fisico, a differenza di quello chimico, non vi è la formazione di legami o prodotti di reazione; di conseguenza, la rigenerazione del solvente non richiede, in questo caso, l'apporto di grosse quantità di calore, non essendo necessario rompere legami chimici tra solvente e specie assorbite.

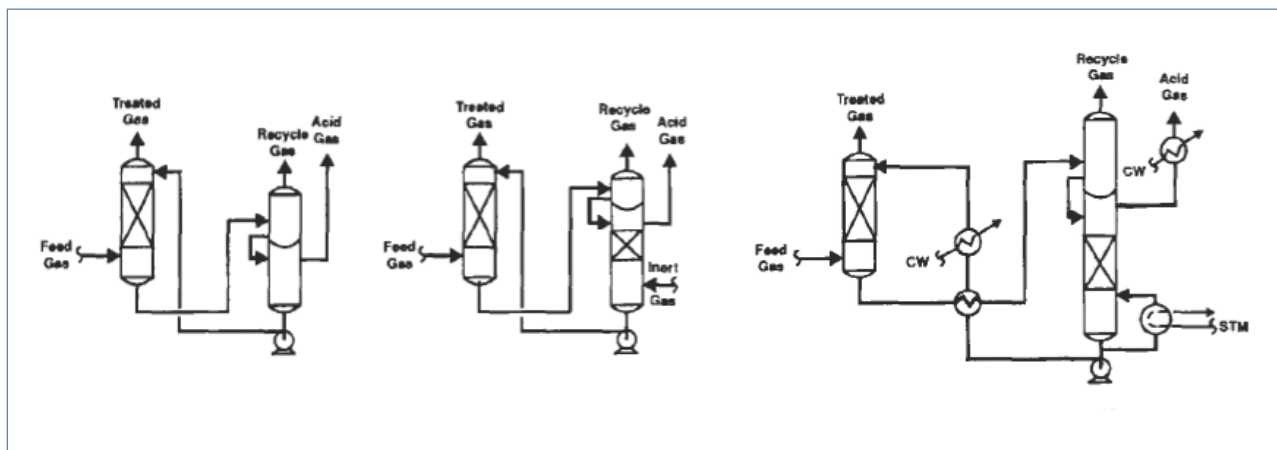


Figura 1.28. Rigenerazione mediante *flashing* della soluzione (a sinistra) o *stripping* con gas inerte (al centro) o rigenerazione termica (a destra), (Kohl e Nielsen, 1997).

La rigenerazione può, pertanto, essere effettuata mediante *flashing* della soluzione contenente il gas acido disciolto a pressione atmosferica o sottovuoto o mediante *stripping* con gas inerte (azoto, per esempio). Per ottenere una purificazione più spinta, si può ricorrere alla rigenerazione termica (Figura 1.28).

Anche in questo caso, come per l'assorbimento chimico, il gas viene alimentato nella sezione inferiore della colonna di assorbimento, dove viene lavato dal solvente rigenerato che scende lungo la colonna. Il solvente contenente i composti acidi assorbiti lascia il fondo della colonna di assorbimento e viene rigenerato nella rigeneratrice.

Qualora si riesca ad ottenere il grado di rimozione richiesto, il processo fisico rappresenta la soluzione più conveniente dal punto di vista economico-energetico, grazie anche al minor costo, pericolosità e corrosività del solvente, che tipicamente è un liquido di natura organica che deve essere stabile alle temperature operative, chimicamente inerte, non tossico, affine alle molecole da assorbire e con buona capacità solvente. L'uso dell'acqua è stato superato poiché la solubilità di CO_2 ed H_2S in acqua è troppo bassa per essere considerata di interesse commerciale. L'evoluzione di questi processi è stata rapida: il primo processo commerciale, il *Rectisol*, che utilizza metanolo trova per lo più applicazione, a causa della sua complessità, nella purificazione dei gas di sintesi, dove si riescono ad abbattere sia CO_2 che H_2S a livelli inferiori ad 1 ppm. Un grande sviluppo nel campo dei processi ad assorbimento fisico si è avuto nel 1960, con l'introduzione del processo *Fluor Solvent*. Più di recente, è stata commercializzata una nuova classe di processi che si basano sull'uso combinato di solventi fisici e chimici.

1.1.2.1 Processo *Rectisol*

Il processo *Rectisol*, sviluppato originariamente da *Lurgi GmbH* come il *Purisol*, ricorre all'impiego di metanolo come solvente e storicamente è il primo processo con solvente organico ad essere stato realizzato. Il metanolo come solvente è in grado di abbattere, oltre ai gas acidi, anche una serie di impurezze contenute nelle correnti gassose (aromatici, polveri, composti cianurici, etc.) e consente di effettuare contemporaneamente la disidratazione del gas grazie alla sua miscibilità con acqua, prevenendo la formazione di ghiaccio ed idrati alle basse temperature utilizzate in questo processo. A differenza degli altri processi, nel *Rectisol* si opera, infatti, a temperature comprese tra -30°C e -80°C : in queste condizioni, il metanolo mantiene una bassa viscosità, i trasporti di massa e di calore non risultano compromessi e la capacità di trattenere H_2S e CO_2 risulta enormemente migliorata.

Il raggiungimento di purificazioni spinte, accompagnato dalla rimozione del calore per mantenere bassa la temperatura, porta a una configurazione relativamente complicata e comporta costi elevati. Nel lavaggio dei gas questo processo viene, pertanto, utilizzato dove altri processi di purificazione non sono convenienti o non riescono ad essere efficaci.

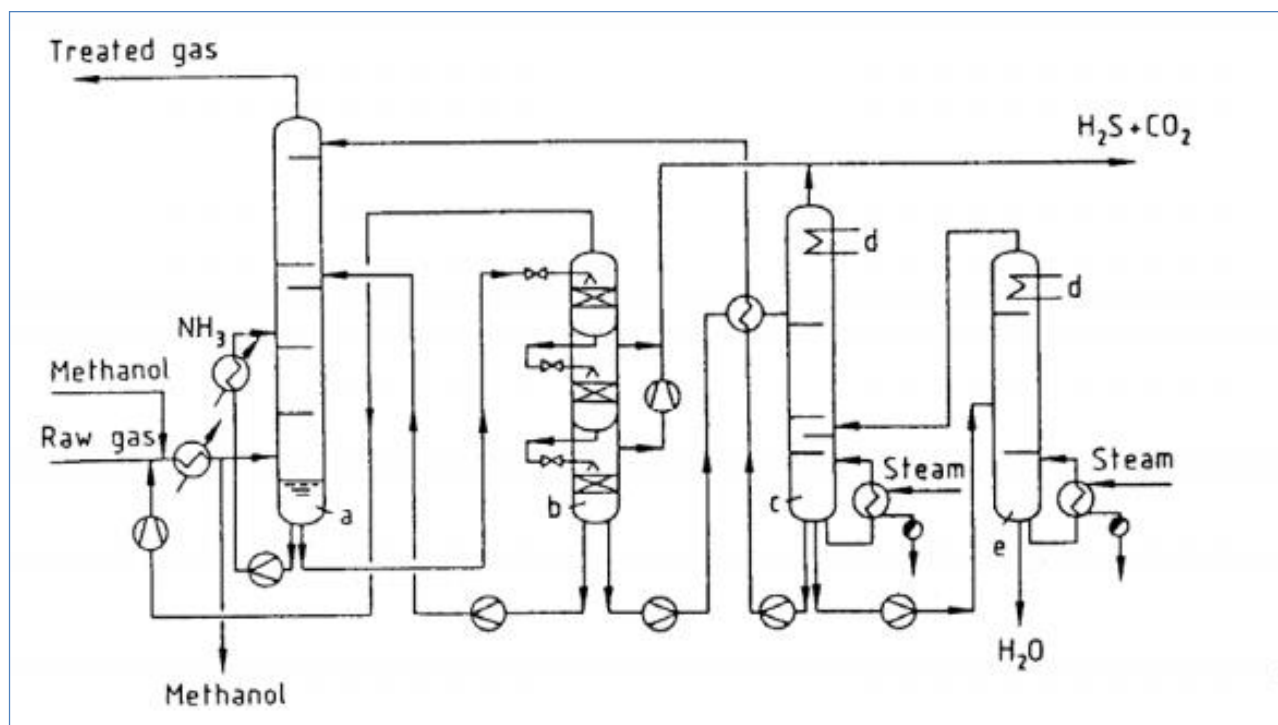


Figura 1.29. Schema del processo *Rectisol* non selettivo. a) colonna di assorbimento; b) colonna di rigenerazione per flash; c) colonna di rigenerazione a caldo; d) cooler ad acqua; e) colonna di distillazione metanolo-acqua (Hiller et al., 2003).

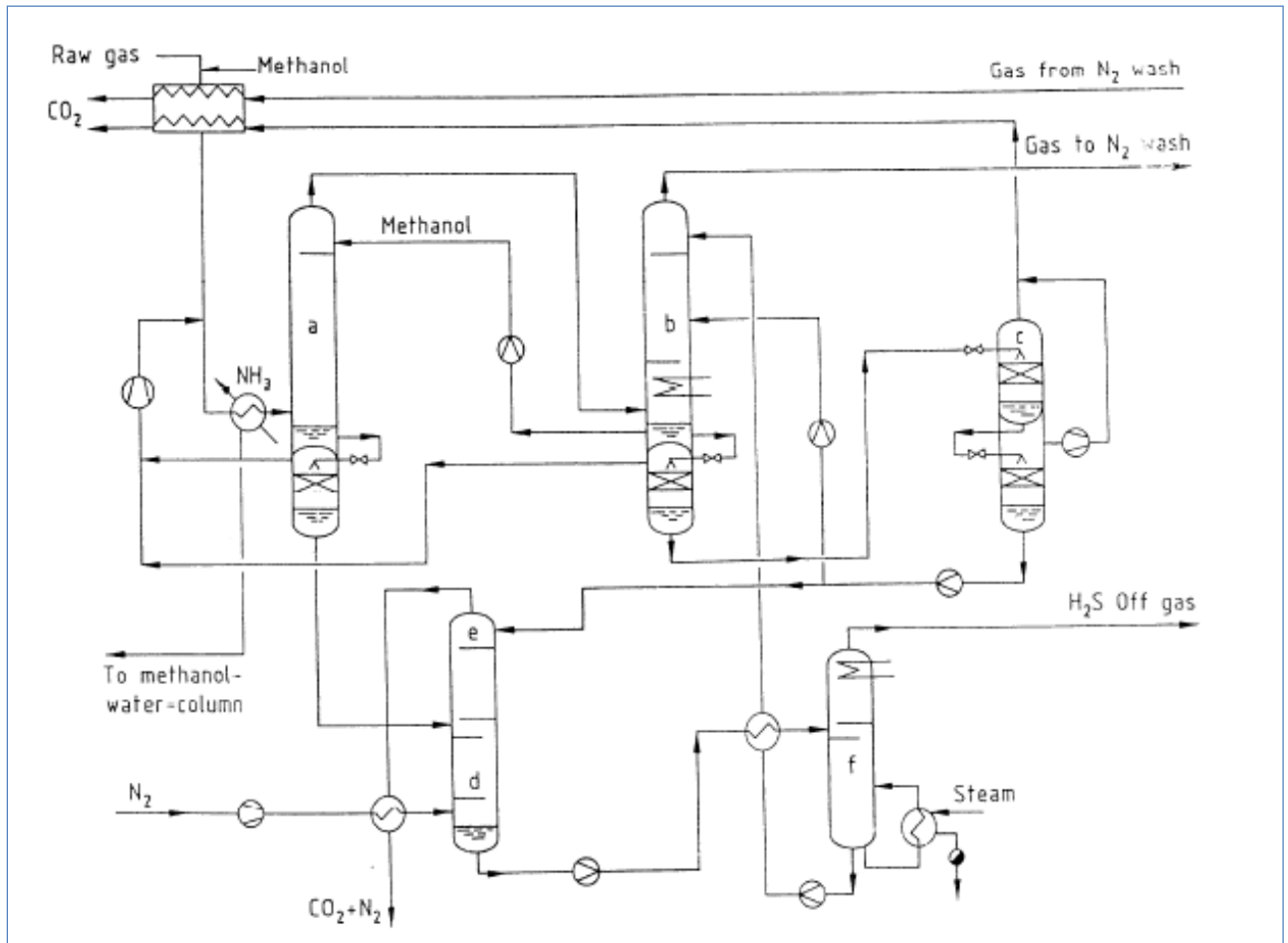


Figura 1.30. Schema del processo *Rectisol* selettivo. a) colonna di assorbimento di H_2S ; b) colonna di assorbimento di CO_2 ; c) rigenerazione per *flash*; d) *stripper*; e) ri-assorbitore; f) colonna di rigenerazione a caldo (Hiller et al., 2003).

Esistono differenti configurazioni dello schema di processo, a seconda del gas in alimentazione e delle specifiche richieste. Le configurazioni base sono quelle del processo non selettivo (o standard) e del processo selettivo. Il primo (Figura 1.29) permette di assorbire simultaneamente CO_2 e H_2S nella torre di lavaggio. Il metanolo, rigenerato per *flashing*, viene alimentato alla parte inferiore della colonna di assorbimento e trattiene la maggior parte dei gas acidi. La parte rimanente viene rimossa usando il metanolo rigenerato a caldo, dopo essere stato opportunamente raffreddato. La temperatura nella parte superiore della colonna di assorbimento si mantiene bassa perché la quantità di gas acidi rimossa è limitata e, dunque, la quantità di calore sviluppata dal processo di assorbimento, che è esotermico. Nella parte inferiore, invece, la temperatura del metanolo può essere anche di $50^\circ C$ superiore a quella dell'alimentazione per l'elevata quantità di gas assorbiti. A valle della rigenerazione a caldo è prevista, infine, una colonna di distillazione metanolo-acqua, che può essere presente nel *raw gas*. Si noti, inoltre, che per evitare la formazione di ghiaccio nella sezione di raffreddamento del gas, si aggiunge metanolo prima dello scambiatore di calore.

Il processo selettivo (Figura 1.30) prevede, invece, il ricorso a due apparecchiature separate, per rimuovere prima H₂S e poi CO₂. Il processo è stato inizialmente introdotto per produrre un gas ricco in H₂S, da processare successivamente in un impianto Claus per recuperare lo zolfo. Nella seconda colonna l'anidride carbonica e i composti solforati che non sono stati assorbiti nella prima vengono rimossi in due stadi, usando il metanolo rigenerato per *flashing* e alimentato nella sezione mediana della colonna e il metanolo rigenerato a caldo e alimentato nella sezione superiore della colonna, previo raffreddamento. Lo stadio di rigenerazione del solvente dalla CO₂ viene realizzato per *flashing*, mentre il metanolo contenente H₂S viene rigenerato a caldo, dopo che la CO₂ ancora presente viene recuperata per *stripping* con azoto.

1.1.2.2 Processo *Fluor Solvent*

Il processo *Fluor Solvent* è stato messo a punto da *Fluor Daniel Inc.* (1960) e utilizza carbonato di propilene come solvente; industrialmente questo processo viene utilizzato in 13 impianti, nove dei quali adibiti al trattamento di gas naturale, due alla sintesi di ammoniaca e due alla produzione di idrogeno. Rispetto agli altri processi di assorbimento fisico, questo processo risulta essere vantaggioso nei casi di un elevato contenuto di CO₂, per via di una minore solubilità del gas da purificare nel solvente.

Il processo consiste in una torre di lavaggio seguita da stadi di *flash* che operano a pressioni decrescenti per rigenerare la soluzione ricca, riciclando, inoltre, i gas ottenuti nello stadio ad alta pressione.

Una strategia utile a contenere ulteriormente le perdite di gas dal sistema è quella descritta da Freireich e Tennyson (1977), che prevede l'inserimento di una piccola colonna di assorbimento a valle del secondo *flash drum* operante a pressione intermedia. I gas in uscita da questo assorbitore intermedio vengono ricompresi e riciclati in alimentazione.

1.1.2.3 Processo *Selexol*

Il processo *Selexol* è stato sviluppato da *Allied Chemical Corporation* (1982) ed attualmente è commercializzato dalla *UOP*. Questo processo ha acquisito negli anni importanza in diverse applicazioni: originariamente sfruttato per rimuovere CO₂ dai gas nei processi di sintesi dell'ammoniaca in Nebraska, il processo può anche essere utilizzato per purificare il gas naturale oltre al *syngas* e al biogas. Il solvente coinvolto in questo processo è una miscela di omologhi di

dimetiletere e polietilenglicole (DMPEG), che risulta chimicamente stabile, inerte al processo, non tossica e biodegradabile.

La configurazione base del processo risulta essere relativamente semplice e comprende uno stadio di assorbimento, seguito da uno stadio di rigenerazione, eseguita per *flashing* a livelli di pressione decrescenti. Se si desidera rimuovere sia H_2S che CO_2 , vengono utilizzati due cicli indipendenti e consecutivi di assorbimento-rigenerazione (Figura 1.31): in una prima sezione viene rimosso l'acido solfidrico in maniera selettiva, mentre nella seconda sezione dell'impianto avviene l'abbattimento dell'anidride carbonica. E' possibile ottimizzare l'impianto dal punto di vista energetico recuperando energia meccanica o integrando termicamente le correnti.

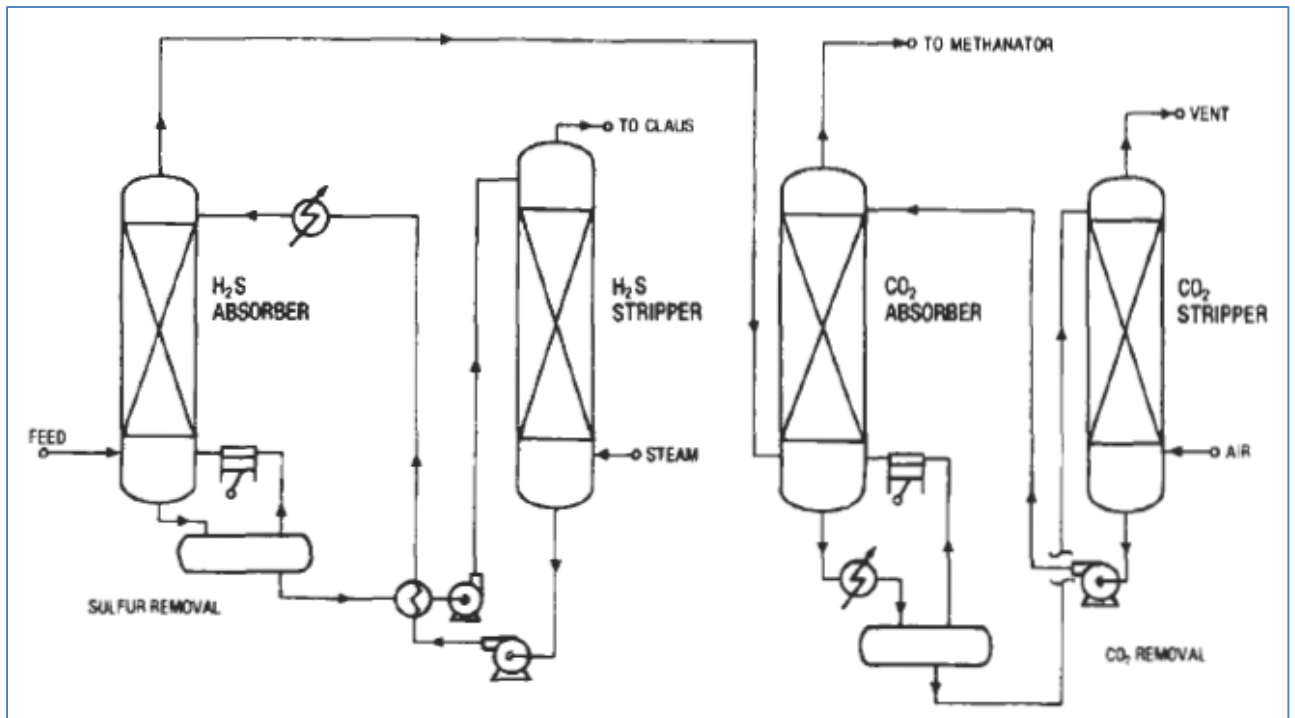


Figura 1.31. Schema del processo *Selexol* per la rimozione selettiva di H_2S e l'eliminazione completa di CO_2 (Kohl e Nielsen, 1997).

1.1.2.4 Processo *Sepasolv MPE*

Questo processo è stato sviluppato da *BASF* ed è simile al processo *Selexol*, sia per il solvente utilizzato che per la modalità di esercizio. Introdotto inizialmente per la rimozione selettiva di acido solfidrico dalle correnti di gas naturale, il processo *Sepasolv MPE* è stato successivamente esteso alla rimozione di anidride carbonica da gas di sintesi. Il solvente utilizzato in questo processo è una miscela di polietilenglicole e metilisopropilene, con un peso molecolare medio di 316 [kg/kmol]. I

valori di solubilità ottenuti sono simili a quelli realizzati nel processo *Selexol* (Bucklin e Schendel, 1985; Wölfer et al., 1980).

1.1.2.5 Processo *Purisol*

Questa soluzione è stata sviluppata e commercializzata da *Lurgi GmbH* di Francoforte (1996) e può essere applicata a impianti di trattamento di gas naturale, *syngas* e di purificazione dell'idrogeno. Il solvente utilizzato nel processo è l'*N*-metil-2-pirrolidone (NMP), che presenta un punto di ebollizione molto alto, tale da non sporcare la corrente di gas da produrre, e dimostra una eccezionale selettività nei confronti dell' H_2S . Questa soluzione si presta, inoltre, molto bene anche all'assorbimento contemporaneo di H_2S e CO_2 . Le prestazioni ottenibili con questo processo sono molto buone ed il solvente NMP viene utilizzato anche per le sue capacità solventi in molti altri processi di purificazione e separazione.

Il metodo di rigenerazione del solvente, come detto in precedenza, dipende dal grado di purezza che si vuole ottenere per la corrente di gas prodotta. Le soluzioni adottabili sono: *flash* atmosferico, *flash* sottovuoto, *stripping* con gas inerte e rigenerazione a caldo.

Con questo processo è possibile rimuovere in maniera efficiente anche il solfuro di carbonile (COS), aumentando la temperatura operativa e la concentrazione di acqua nel solvente (Grünwald, 1989), per promuovere l'idrolisi del COS in CO_2 ed H_2S , che vengono a loro volta catturate dalla componente organica della soluzione. Essendo l'*NMP* molto più volatile di altri solventi organici, è necessario lavare bene gli effluenti gassosi per minimizzare le perdite di solvente. L'applicazione principale per questo processo è il lavaggio dei gas prodotti come *fuels* per impianti IGCC, mentre per il lavaggio del gas naturale si ottiene una buona rimozione di H_2S , con assorbimento parziale di CO_2 (Stein, 1969). Lo schema comprende due colonne di assorbimento per i gas acidi, l'una a piatti e l'altra a riempimento. Il solvente passa dalla seconda alla prima colonna e viene rigenerato con una cascata di tre *flash* operanti a pressione decrescente. Nell'ultimo stadio di *flash* il solvente viene trattato ad alte temperature con una corrente di gas inerte per spingere la rigenerazione. Il gas ottenuto dal primo *flash* viene ricompresso e alimentato al primo assorbitore. E' necessario raffreddare il solvente tra i due assorbitori e dopo la rigenerazione.

1.1.2.6 Processo *Ifpexol*

Nel caso del processo *Rectisol*, la presenza di idrocarburi diventa un problema, a causa del loro assorbimento nel metanolo. Per ridurre il co-assorbimento di questi idrocarburi, nel processo

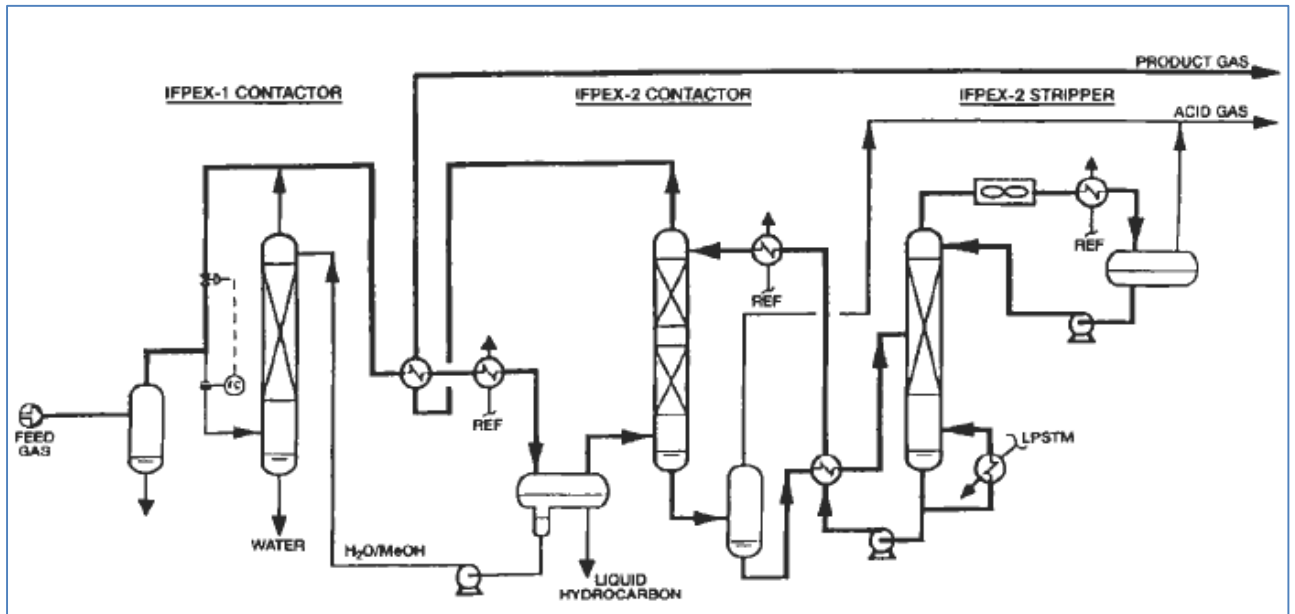


Figura 1.32. Schema del processo *Ifpexol* a due unità in serie (Kohl e Nielsen, 1997).

sviluppato dall'*Institute Français du Pétrole-IFP* (1992) è stata aggiunta dell'acqua al metanolo, che ha, in questo caso, lo scopo di rimuovere gas acidi, abbattere idrocarburi condensabili da correnti di gas naturale ed effettuare, inoltre, la disidratazione del gas (Figura 1.32).

In questo schema si ha la presenza di due unità in serie (IFPEX-1 e IFPEX-2): la prima è adibita alla rimozione dell'acqua e al recupero degli idrocarburi condensabili, mentre la seconda alla rimozione dei gas acidi. Sulla linea di alimentazione si ha un separatore utile a eliminare le condense contenute nella corrente gassosa, seguito da uno *splitting* in due correnti, la più abbondante delle quali viene integrata coi prodotti di testa del primo assorbitore ed inviata ad un secondo separatore trifasico che divide la fase idrocarburica liquida dal solvente (acqua e metanolo) e dai gas che vengono mandati alla seconda unità. Il solvente viene re-inviato alla prima colonna, per separare il metanolo dall'acqua, che viene ottenuta come prodotto di coda, mentre il metanolo, essendo più volatile dell'acqua, esce dalla testa della prima colonna. La separazione dell'acqua permette di ridurre i costi energetici e le temperature di assorbimento. I gas che dal separatore trifasico proseguono nella seconda colonna, vengono inizialmente contattati col solvente in una colonna di assorbimento, successivamente passano in uno scambiatore dove contribuiscono a raffreddare la corrente di gas circolante nella prima sezione del processo. La soluzione ricca, uscente dal fondo del secondo assorbitore, subisce una prima espansione che permette di rimuovere parte dei gas acidi assorbiti, dopodiché viene inviata ad una rigeneratrice. Per ridurre i costi della rigenerazione (calore al ribollitore), si preriscalda l'alimentazione sfruttando il calore sensibile dei prodotti di coda della rigeneratrice. Il solvente viene, quindi, reintegrato al secondo assorbitore e i gas acidi inviati ai trattamenti finali.

1.1.2.7 Processo *Estasolvan*

Il processo *Estasolvan* (*Institute Français du Pétrole-IFP* e *Friedrich Uhde GmbH* della Germania dell'Ovest, 1970) è stato dimostrato su scala pilota, ma non esistono applicazioni commerciali. Il solvente utilizzato è il tri-*n*-butil fosfato, in grado di assorbire selettivamente H₂S da correnti di gas naturale contenenti anche CO₂.

1.1.2.8 Processo al metilcianoacetato

Il processo al metilcianoacetato (MCA), sviluppato dalla *Union Oil Company* della California (Woertz, 1971), è stato testato su scala pilota, ma mai commercializzato su scala industriale. Il solvente impiegato (metilcianoacetato) risulta stabile e ha un'elevata selettività nei confronti dei gas acidi in correnti idrocarburiche, più elevata di quella ottenibile con altri processi. Il solvente, però, contiene composti cianidrici e, di conseguenza, il suo impatto ambientale e la sua tossicità hanno limitato la sua applicabilità.

1.1.3 Processi misti di assorbimento chimico-fisico

I processi chimico-fisici realizzano la separazione dei gas acidi, utilizzando solventi ad azione mista, dove il componente fisico rimuove la componente acida iniziale, mentre il componente chimico consente di raggiungere purezze elevate, con i vantaggi di entrambe le tipologie di solvente.

1.1.3.1 Processo *Sulfinol*

A differenza dei processi precedentemente descritti, il processo *Sulfinol* (Shell, 1992) usa un solvente composto da sulfolano (diossido di tetraidrotiofene), da un'alcanolammina e da acqua. L'alcanolammina può essere DIPA (*Sulfinol-D*) o MDEA (*Sulfinol-M*). La DIPA viene addizionata quando si desidera rimuovere completamente CO₂ ed H₂S e solfuro di carbonile, mentre MDEA permette di rimuovere selettivamente H₂S rispetto alla CO₂ e di rimuovere parzialmente il COS. Sia DIPA che MDEA riescono, inoltre, ad abbattere mercaptani ed altre impurezze presenti con buona efficienza, che cresce all'aumentare della portata di solvente utilizzata.

Lo schema del processo (Figura 1.33) è simile a quello di un impianto di lavaggio amminico, rispetto al quale, tuttavia, la componente fisica permette di aumentare notevolmente la capacità di assorbimento.

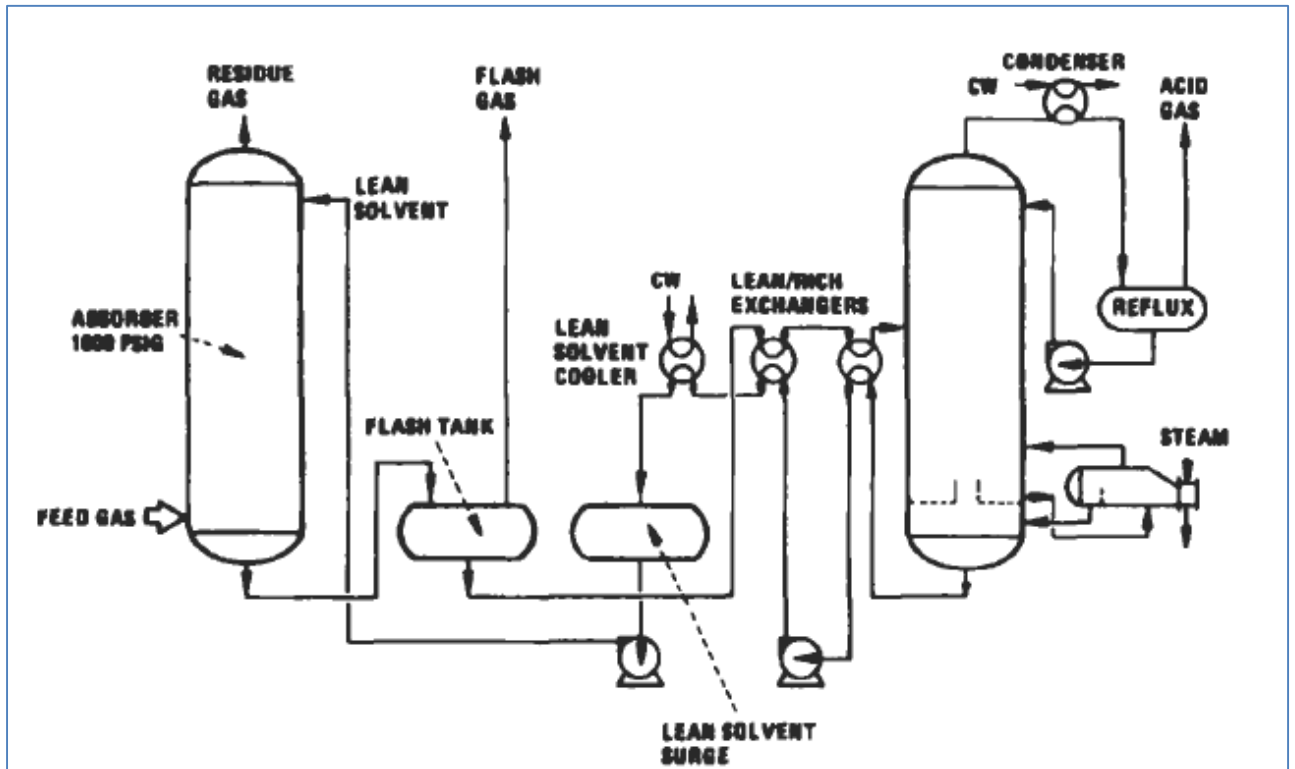


Figura 1.33. Schema del processo tipico per il processo *Sulfinol* (Kohl e Nielsen, 1997).

A differenza di un processo ad ammine, tuttavia, a valle della colonna di lavaggio viene aggiunto un separatore *flash*, per eliminare gli idrocarburi che sono assorbiti nel solvente a causa della loro buona solubilità in esso e sarebbero presenti nella corrente di gas acidi in concentrazioni elevate, compromettendo successivi trattamenti. Il gas ottenuto in questo stadio di *flash* può essere ricompresso e rinviato in alimentazione all'unità di assorbimento, oppure può essere utilizzato come *fuel* per generare calore (pratica più diffusa).

1.1.3.2 Processo *Amisol*

Il processo *Amisol*, sviluppato da *Lurgi GmbH* (1974), utilizza un solvente misto, la cui componente fisica è rappresentata dal metanolo, come nel processo *Rectisol*, mentre la componente chimica è stata inizialmente un alcanolammina (MEA o DEA) e successivamente è stata utilizzata un alchilammina alifatica (diisopropilammina, DIPAM, o dietilammina, DETA). Questo processo permette sia la completa rimozione di CO_2 , H_2S , COS ed altri composti organici solforati che la rimozione selettiva dei composti contenenti zolfo.

La scelta del solvente chimico ricade su DIPAM e DETA perché, anche se presentano maggiore volatilità rispetto a MEA e DEA, hanno una elevata stabilità, maggiori capacità solventi, alta

selettività nei confronti dell'idrogeno solforato e facile rigenerazione (temperature più basse al ribollitore).

Questa soluzione è applicata a livello industriale in Europa e Cina, per il trattamento dei gas di sintesi.

1.1.3.3 Processo *Selefining*

Questo processo è stato sviluppato da Snam Progetti SpA di Milano (1988) per rimuovere selettivamente acido solfidrico da correnti di gas naturale o gas di sintesi, contenenti anche anidride carbonica. Sebbene sia considerato un processo ad ammine per la tipologia di reazioni coinvolte, esso utilizza un solvente costituito da un'ammina terziaria e un solvente fisico brevettato, avente un contenuto di acqua minimo. La combinazione dell'ammina terziaria con un solvente fisico ritarda la reazione della CO₂, promuovendo così l'assorbimento selettivo dell'idrogeno solforato. È possibile regolare l'entità di rimozione della CO₂ andando ad agire sulla quantità di acqua presente in soluzione.

1.1.4 Processi di permeazione attraverso membrane

Sebbene la purificazione del gas naturale attraverso membrane rappresenti solo il 5% del mercato dei processi di purificazione del gas naturale, questa tecnologia è in rapida ascesa e risulta competitiva con i processi esistenti, in particolare nel caso di elevate concentrazioni di CO₂, basse portate di gas da purificare (Figura 1.34) e specifiche di purezza non troppo restrittive (Johnston e King, 1987). Tra i vari vantaggi che la separazione attraverso membrane offre vi sono bassi costi di investimento, assenza di parti mobili, semplicità di installazione, basso impatto ambientale e flessibilità. Insieme a questi aspetti positivi occorre, tuttavia, tenere presente le richieste energetiche necessarie per la compressione del gas, essendo un processo che sfrutta differenze di pressione come forza motrice, e la necessità di partire da una corrente che sia esente da particelle solide o goccioline di liquido, che potrebbero avvelenare la membrana. Il passaggio di gas, quali la CO₂, aumenta, infatti, la concentrazione di C₃₊ nella corrente gassosa, che possono condensare in seguito ad un abbassamento di temperatura che spesso accompagna la permeazione attraverso membrane, compromettendone la prestazione.

Questa tipologia di processi prevede la rimozione delle singoli componenti indesiderate sfruttando la diversa permeabilità attraverso una membrana. La velocità con cui un composto attraversa la membrana dipende dalle caratteristiche del composto stesso, dalle caratteristiche della membrana e dalla differenza di pressione a cavallo della stessa. Poiché la separazione si basa su una differenza

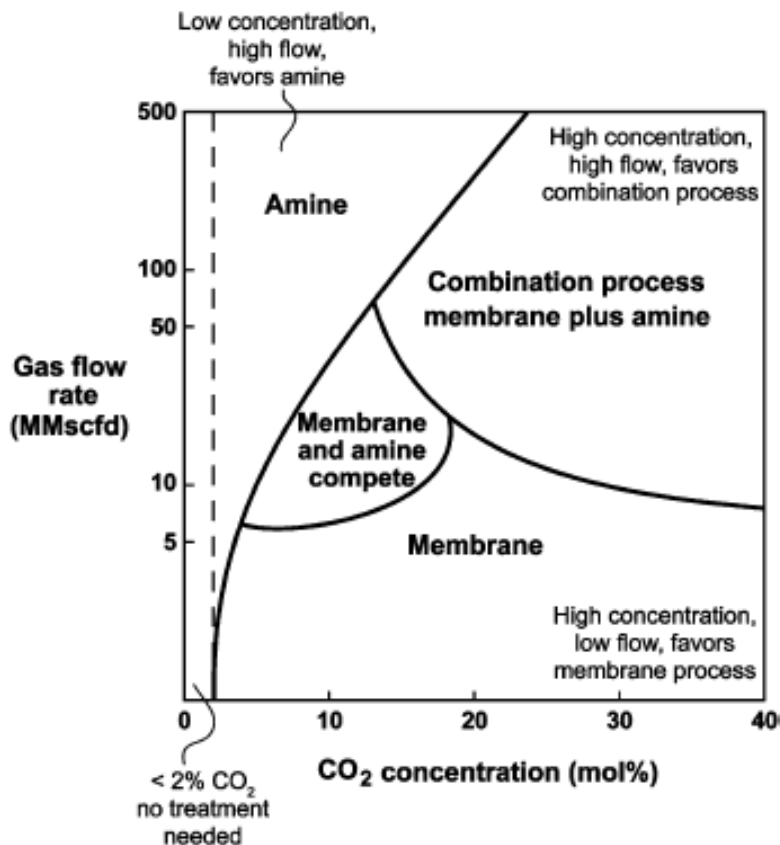


Figura 1.34. Illustrazione schematica dell'effetto della concentrazione di CO₂ e della portata di gas sulla scelta del processo di purificazione (Baker e Lokhandwala, 2008).

nella velocità di permeazione, il recupero del composto che attraversa la membrana (permeato) non è mai del 100%, sebbene l'uso di sistemi multipli o in combinazione con altre tipologie di trattamenti consenta di raggiungere livelli di purificazione spinti.

Già nel XIX secolo si era a conoscenza del fatto che membrane realizzate con certi polimeri erano in grado di separare composti gassosi tramite permeazione. Nel 1831, Mitchell ha osservato che diversi gas attraversano una membrana a diverse velocità e nel 1866 Graham ha studiato il meccanismo di permeazione e dimostrato che miscele di gas possono essere separate sfruttando questo fenomeno. Nel 1950, Weller e Steiner hanno riportato alcuni esempi di processi industriali che ricorrono alla separazione di gas tramite permeazione, come la separazione di elio da gas naturale. La selettività delle membrane allora disponibili, non era, tuttavia, molto elevata e la necessità di avere a disposizione ampie superfici rendeva questo tipo di trattamento di scarso interesse.

Gli anni Settanta hanno visto l'intensificarsi della ricerca finalizzata allo sviluppo di membrane più efficienti, resistenti ed economiche. Progressi significativi sono stati fatti nella selezione di polimeri: oltre all'acetato di cellulosa e polisulfone, si utilizzano polimmidi, poliammidi, aramidi, il

polidimetilsiloxano, neoprene, silicone e altri. Questi composti presentano dei gruppi funzionali che assicurano una elevata selettività nei confronti del metano e del biossido di carbonio (Koros et al., 1987), difficile da migliorare, dato il diametro simile che i due composti presentano (3.3 Å per il CO₂ e 3.8 Å per il CH₄).

Il meccanismo di permeazione attraverso una membrana prevede i seguenti stadi: adsorbimento del gas su un lato della membrana, dissoluzione del gas nella membrana, diffusione, rilascio e desorbimento del gas dall'altro lato della membrana. Il modello più semplice che descrive la permeazione di un gas attraverso una membrana si basa sulle seguenti assunzioni: la concentrazione superficiale del gas è direttamente proporzionale alla sua pressione parziale nella fase gas a ridosso della superficie (Legge di Henry: $c_i = k_i p_i$) e la velocità con cui un composto attraversa la membrana è proporzionale al gradiente di concentrazione a cavallo della stessa (Prima Legge di Fick: $J_i = -D_i dc_i/dx$). Combinando le due leggi ed integrandole lungo lo spessore della membrana, si ottiene $J_i = P_i \Delta p_i / l$, dove $P_i = k_i D_i$ rappresenta la permeabilità, $\Delta p_i = p_{i(feed)} - p_{i(permeato)}$ la differenza di pressione parziale a cavallo della membrana e l rappresenta lo spessore della membrana. Le velocità di permeazione per composti specifici non sono costanti, poiché variano con la temperatura, pressione e la presenza di altri composti nella corrente gassosa. Un aumento di temperatura, per esempio, aumenta la maggior parte dei coefficienti di permeabilità di circa il 10-15% per 10°C. Lee et al. (1995) hanno analizzato i dati disponibili sulla permeabilità di gas in acetato di cellulosa per ottenere dei valori che possano essere utilizzati nel design di sistemi per la rimozione di anidride carbonica da gas naturale: sono arrivati alla conclusione che un valore ragionevole per la selettività nei confronti della CO₂ rispetto al CH₄ è 20.

Si definisce, inoltre, un fattore di separazione per le membrane, che viene indicato con $\alpha_{ij} = P_i/P_j$; esso rappresenta una misura della capacità della membrana di separare le specie i e j . Se il valore è superiore all'unità, il composto i attraversa la membrana più velocemente del composto j e viceversa. Valori molto alti o bassi sono, pertanto, indicativi di una facile separazione. L'efficienza di separazione, oltre che dal valore di α_{ij} per i due componenti che si desidera separare, nelle specifiche condizioni operative, dipenderà anche dalla composizione del gas e dalla differenza di pressione tra l'alimentazione e il permeato.

La vita di una membrana rappresenta, inoltre, un aspetto che ne influenza l'utilizzo: tipicamente le membrane vengono sostituite ogni 3-7 anni.

Ad oggi, comunque, la separazione di gas tramite membrane risulta economicamente attraente per molte applicazioni, tra le quali la rimozione di CO₂, H₂S e vapor d'acqua da metano e idrocarburi gassosi. Il *Gas Research Institute (GRI)* ha condotto uno studio per valutare le prestazioni di una

membrana utilizzata per purificare una corrente di gas naturale contenente il 6.0% di biossido di carbonio. Due tipi di membrana realizzata in acetato di cellulosa (standard e *higher density*) sono state testate per 573 giorni e, alla fine, il contenuto di gas acido è stato ridotto al di sotto del 2%. Lo studio ha anche dimostrato che il processo può risultare economicamente più vantaggioso dei processi ad ammine se il contenuto iniziale di CO₂ supera il 20% (Meyer e Gamez, 1995).

1.1.5 Processi di adsorbimento su substrato o letti solidi

Questa tipologia di processi prevede la rimozione dei composti acidi mediante adsorbimento su un letto solido, che tipicamente è un letto fisso, anche se non mancano casi in cui si sfrutta il concetto di letto mobile o fluidizzato. Poiché la quantità di materiale che viene adsorbito è direttamente proporzionale all'area superficiale disponibile, nelle applicazioni commerciali si preparano materiali aventi un'elevata area superficiale per unità di peso. Il gas da purificare viene fatto passare attraverso il letto solido ad una velocità consistente con la caduta di pressione che si verifica a cavallo del letto: l'impurezza aderisce alla superficie interna del materiale adsorbente, mentre il gas purificato attraversa indisturbato il letto solido. Dopo circa 3-5 anni (Conviver, 1965), il letto sarà completamente ricoperto di impurità e dovrà essere rimosso per ripristinare lo stato iniziale o rigenerato sul posto. Nel caso di rigenerazione, questa viene effettuata in vari modi: aumentando la temperatura (Temperature Swing Adsorption, TSA), riducendo la pressione totale (Pressure Swing Adsorption, PSA), abbassando la pressione parziale con un gas inerte, rimuovendo la sostanza adsorbita con una specie che si adsorbe più fortemente oppure adottando una combinazione di queste soluzioni.

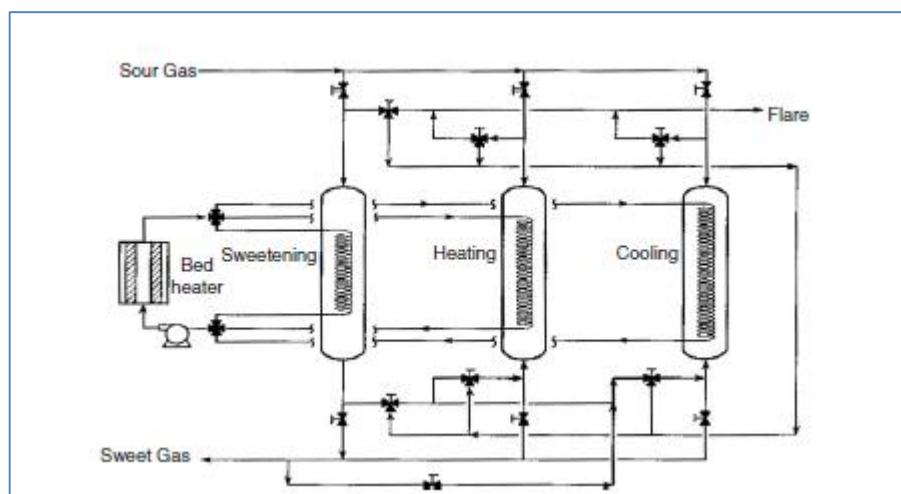


Figura 1.35. Schema del processo di adsorbimento con setacci molecolari (Handbook of Natural Gas Transmission and Processing, 2006).

La maggior parte dei processi finalizzati alla purificazione del gas ricorrono all'utilizzo di materiali adsorbenti, quali silice, allumina, carboni attivi o i cosiddetti setacci molecolari. Setacci molecolari del tipo 13X (diametro dei pori 10 Å) vengono, per esempio, utilizzati anche più frequentemente dei setacci molecolari di tipo 4A (diametro dei pori 4 Å) e 5A (diametro dei pori 5 Å), perché permettono anche la separazione dei mercaptani. I setacci molecolari sono particolarmente efficaci nella rimozione di H₂S, riducendone il contenuto a livelli estremamente bassi. Essi offrono anche un'elevata selettività nei confronti dell'idrogeno solforato, rispetto al biossido di carbonio. Uno schema del processo viene riportato in Figura 1.35.

La rigenerazione del letto viene realizzata facendo passare del gas pulito caldo sul letto (Speight, 1993): man mano che la temperatura aumenta, esso rilascia il gas adsorbito nel gas usato per la rigenerazione, che viene inviato in torcia (*flare stack*).

1.1.6 Separazione criogenica

La separazione di miscele gassose mediante distillazione a bassa temperatura è nota sin dai tempi di Carl von Linde (1842-1934). Egli eseguì fondamentali ricerche sulle bassissime temperature che permisero di ottenere la liquefazione dell'aria e la separazione industriale dell'azoto. La distillazione a bassa temperatura può essere presa in considerazione anche per purificare il gas naturale da biossido di carbonio e idrogeno solforato, in particolare quando questi composti sono presenti in concentrazioni elevate. Si parla di distillazione criogenica quando la temperatura operativa è inferiore a -100°F (circa -73°C). In questi casi i requisiti chiave del processo, che lo differenziano da quelli descritti in precedenza, sono un sistema di refrigerazione che sia in grado di ridurre le temperature ai livelli criogenici e un efficiente sistema di isolamento termico che minimizzi l'ingresso di calore nel sistema.

La separazione di CO₂ da gas naturale mediante distillazione risulta essere particolarmente efficace data l'elevata volatilità relativa del metano rispetto al biossido di carbonio. A basse temperature, tuttavia, la CO₂ può solidificare (punto triplo: -56.57°C), compromettendo il funzionamento della colonna. Alte pressioni evitano questo problema, aumentando la solubilità del biossido di carbonio, ma in queste condizioni miscele ricche in metano raggiungono condizioni supercritiche. La difficoltà che si incontra nel mettere a punto una separazione criogenica per la miscela metano-biossido di carbonio risulta più chiara se si fa riferimento alla Figura 1.36 che rappresenta il diagramma di stato binario della miscela considerata a 650 psia (circa 44.8 bar). A tale pressione, esistono dei valori di composizione (in termini di percentuale molare di metano nel

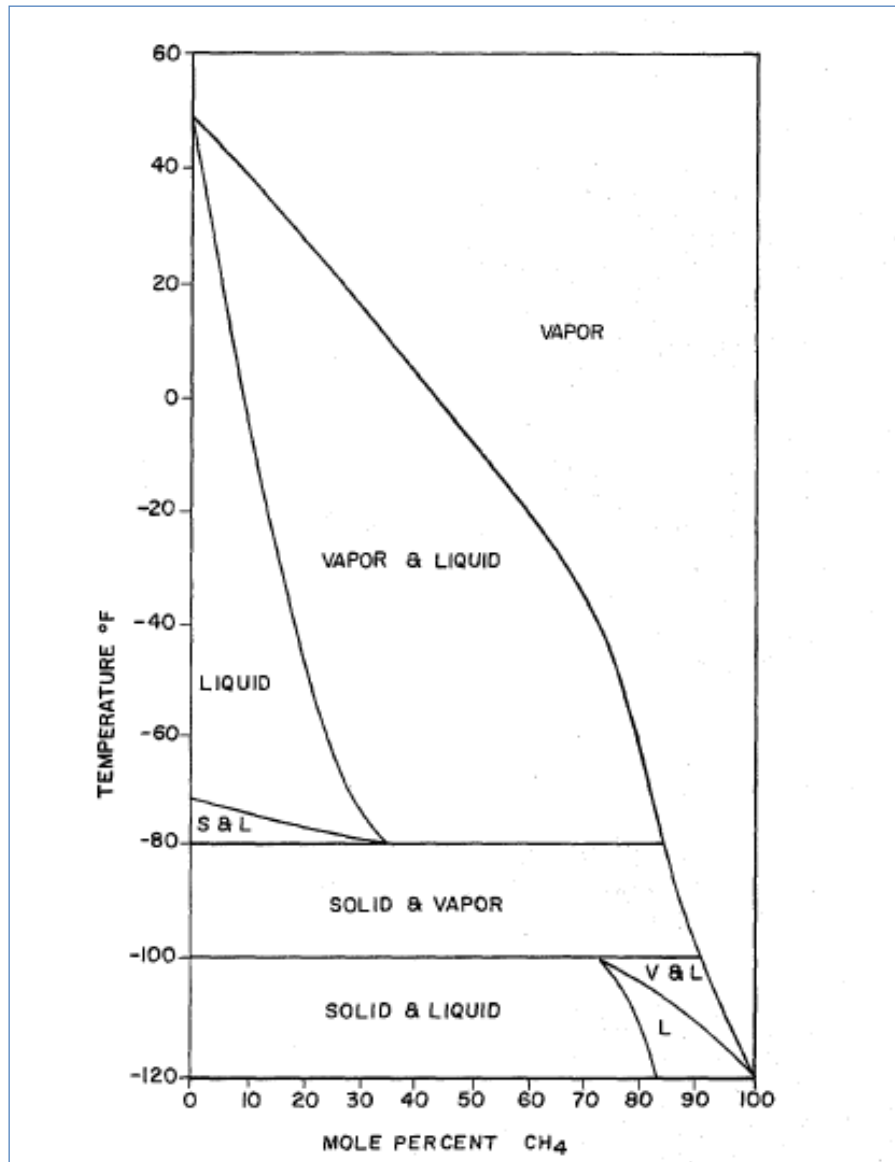


Figura 1.36. Diagramma di fase vapore-liquido-solido per il sistema binario metano-biossido di carbonio a 650 psia (Holmes e Ryan, 1982).

diagramma) per cui esiste solo la fase vapore, solo la fase liquida oppure coesistono fase vapore e fase liquida o la fase solida con la fase vapore o liquida.

Un esempio può chiarire il problema in questione: si immagina di voler separare una corrente contenente una quantità equimolare di metano e biossido di carbonio a 60°F (circa 15.6°C), in modo da ridurre il contenuto di CO₂ all'1%. La corrente sarà soggetta a temperature più basse fino a raggiungere la regione in cui coesistono le due fasi vapore e liquida in corrispondenza di una temperatura di circa -8°F (circa -22.2°C). Secondo quanto riportato da Holmes and Ryan (1982), a -40°F (circa -40°C) il sistema è costituito da una fase vapore che contiene circa il 72% di metano in equilibrio con una fase liquida contenente circa il 18% di metano. Un ulteriore raffreddamento

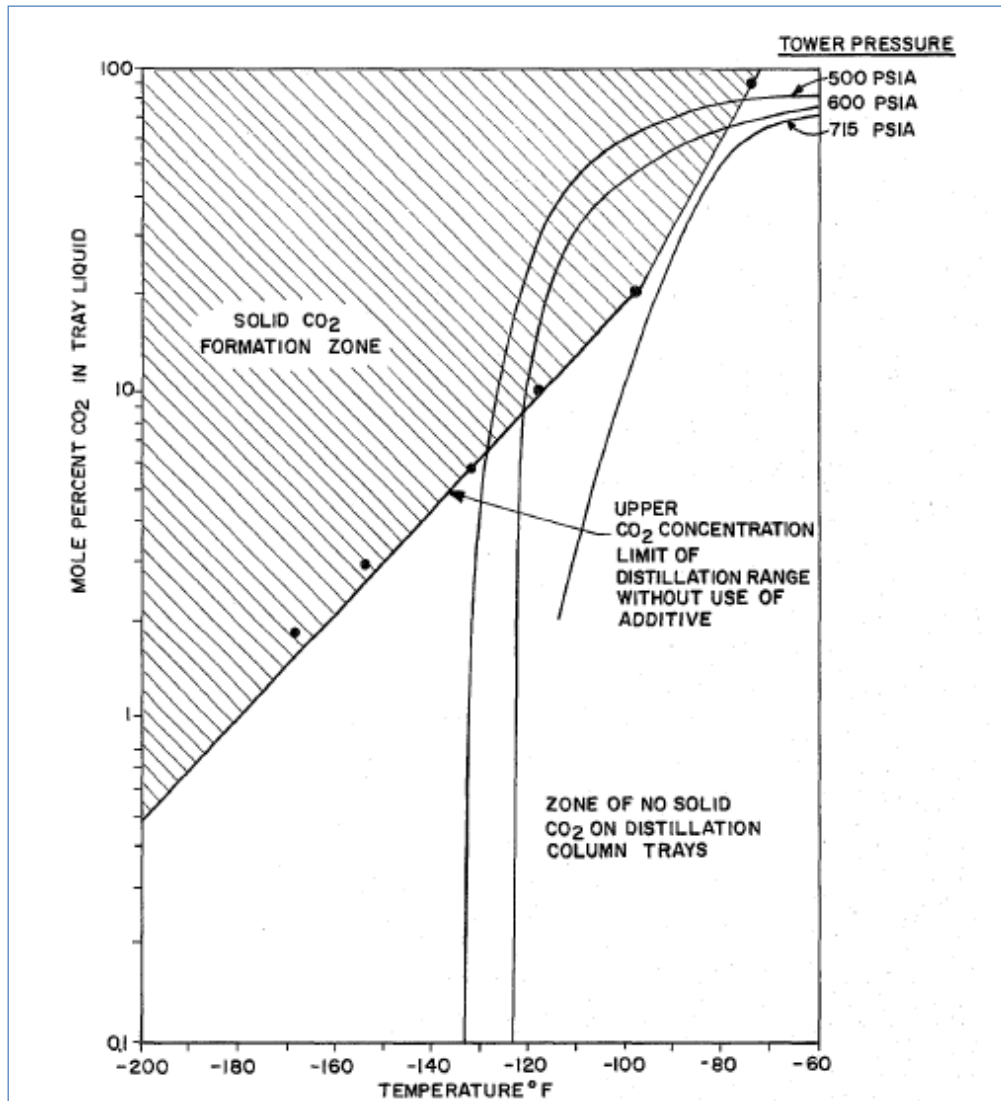


Figura 1.37. Composizione della fase liquida sul piatto di una colonna di distillazione che separa la miscela CH_4/CO_2 , per tre diversi valori di pressione (500, 650, 715 psia), (Holmes e Ryan, 1982).

aumenta la percentuale di metano nella fase vapore, fino ad una temperatura di circa -80°F (-62.2°C), alla quale si raggiunge un contenuto dell'85% di metano nella fase vapore senza che si abbia deposizione di CO_2 solida. Se a questo punto si raffreddasse la miscela, si avrebbe inevitabilmente formazione di solido, che comprometterebbe l'esercizio della colonna. Da questo esempio si può, pertanto, dedurre che, con una sola colonna operante a circa 44.8 bar, è possibile ottenere un metano di testa contenente ancora il 15% di CO_2 .

Un altro diagramma che aiuta a comprendere quale sia la difficoltà che si incontra quando si desidera separare CO_2 da metano mediante separazione criogenica è riportato in Figura 1.37. Sull'ordinata viene riportata la composizione della fase liquida sul piatto di una colonna di distillazione in funzione della temperatura, per tre diversi valori di pressione (500, 650 e 715 psia,

che corrispondono a circa 34.5, 44.8 e 49.3 bar, rispettivamente). La regione di possibile formazione della CO₂ solida è quella sulla sinistra della linea che rappresenta la solubilità limite dell'anidride carbonica nella miscela considerata. A 500 psia, la formazione di solido è possibile per un contenuto di CO₂ nella fase liquida compreso tra 6-7% e 80%. A 600 psia, invece, si può avere il congelamento della CO₂ se il suo contenuto nella fase liquida risulta compreso tra il 9% ed il 65%. Il problema non sussiste per percentuali di CO₂ nella fase liquida relativamente basse, ossia inferiori al 6-7% a 500 psia e al 9% a 650 psia, così come per pressioni elevate (715 psia, in Figura 1.37). Queste pressioni si avvicinano, tuttavia, alla pressione critica della miscela nella sezione di arricchimento della colonna, limitando la separazione ottenibile.

La difficoltà che si incontra nel separare mediante distillazione a bassa temperatura la miscela CH₄-CO₂, in particolare nel caso di elevati contenuti di anidride carbonica, ha per lungo tempo limitato l'uso di questo trattamento di addolcimento.

Per risolvere questo inconveniente sono state proposte alcune alternative, tra le quali il processo Ryan-Holmes e il processo *Controlled Freeze Zone* (CFZ).

1.1.6.1 Processo Ryan-Holmes

Il processo Ryan-Holmes (Holmes e Ryan, 1982) ricorre all'utilizzo di un terzo componente, che può essere un additivo esterno oppure gli alcani C₂-C₅ eventualmente presenti nella corrente alimentata alla colonna, alla quale vengono riciclati. Tale composto o miscela deve, ovviamente, avere un punto di congelamento inferiore alle temperature che vengono raggiunte in colonna. La presenza di un terzo componente previene la formazione di CO₂ solida, anche se le condizioni in cui la colonna viene esercita sono quelle in cui normalmente l'anidride carbonica solidificherebbe.

Nel diagramma in Figura 1.38 si riporta la solubilità del biossido di carbonio in funzione della temperatura per miscele CO₂/CH₄/n-C₄H₁₀ in condizioni di equilibrio vapore-liquido-solido. La percentuale di n-butano in fase liquida è 0%, 10%, 20% e 30% nei vari casi, mentre quella di CO₂ è riportata sull'ordinata. Il complemento a 100, rappresenta il contenuto di CH₄ in termini percentuali. Il diagramma illustra, dunque, il vantaggio che si ottiene quando si aggiunge un terzo componente, in questo caso n-butano, alla miscela CO₂-CH₄ da separare: l'effetto è un aumento della solubilità del biossido di carbonio e una riduzione della temperatura di congelamento.

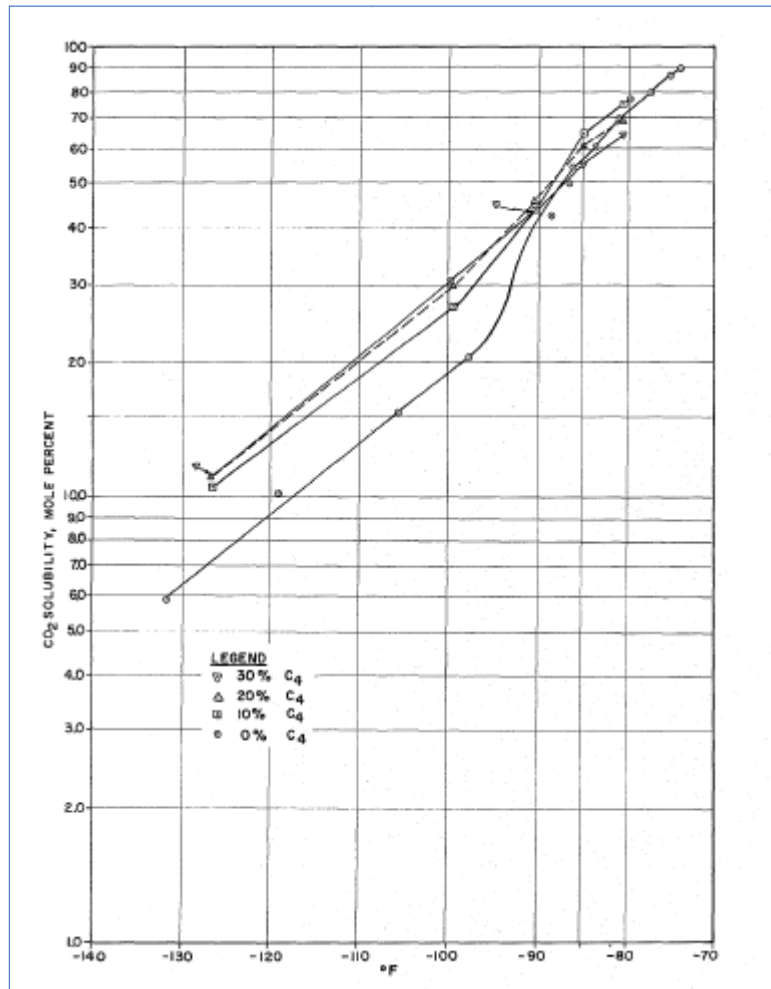


Figura 1.38. Solubilità del biossido di carbonio in funzione della temperatura in miscele CO₂/CH₄/n-C₄H₁₀ in condizioni di equilibrio vapore- liquido-solido (Holmes e Ryan, 1982).

Lo schema del processo Ryan-Holmes (Holmes e Ryan, 1982) viene riportato in Figura 1.39.

Dopo essere stata raffreddata fino alle temperature tipiche di una separazione criogenica, una corrente contenente metano, biossido di carbonio ed eventualmente idrocarburi superiori, viene alimentata alla colonna di distillazione, che separa il metano dalla testa e un prodotto di coda, contenente CO₂ e C₂₊. Il prodotto di fondo può essere inviato ad una unità di separazione per ottenere una miscela contenente C₂₊ da un lato e CO₂ dall'altro. Una parte degli idrocarburi in uscita dall'unità di separazione può essere utilizzata per prevenire la formazione di solido in colonna. Alternativamente, un terzo componente esterno può essere utilizzato a tal scopo.

Questo processo presenta alcuni vantaggi rispetto ai trattamenti precedentemente descritti: consente, per esempio, di ottenere una purificazione spinta in una sola colonna anziché attraverso un sistema che comprende più colonne, come nei processi di assorbimento-rigenerazione. Per lo stesso motivo,

il processo Ryan-Holmes risulta più economico, in particolare per la purificazione di gas naturale ad elevato contenuto di CO₂.

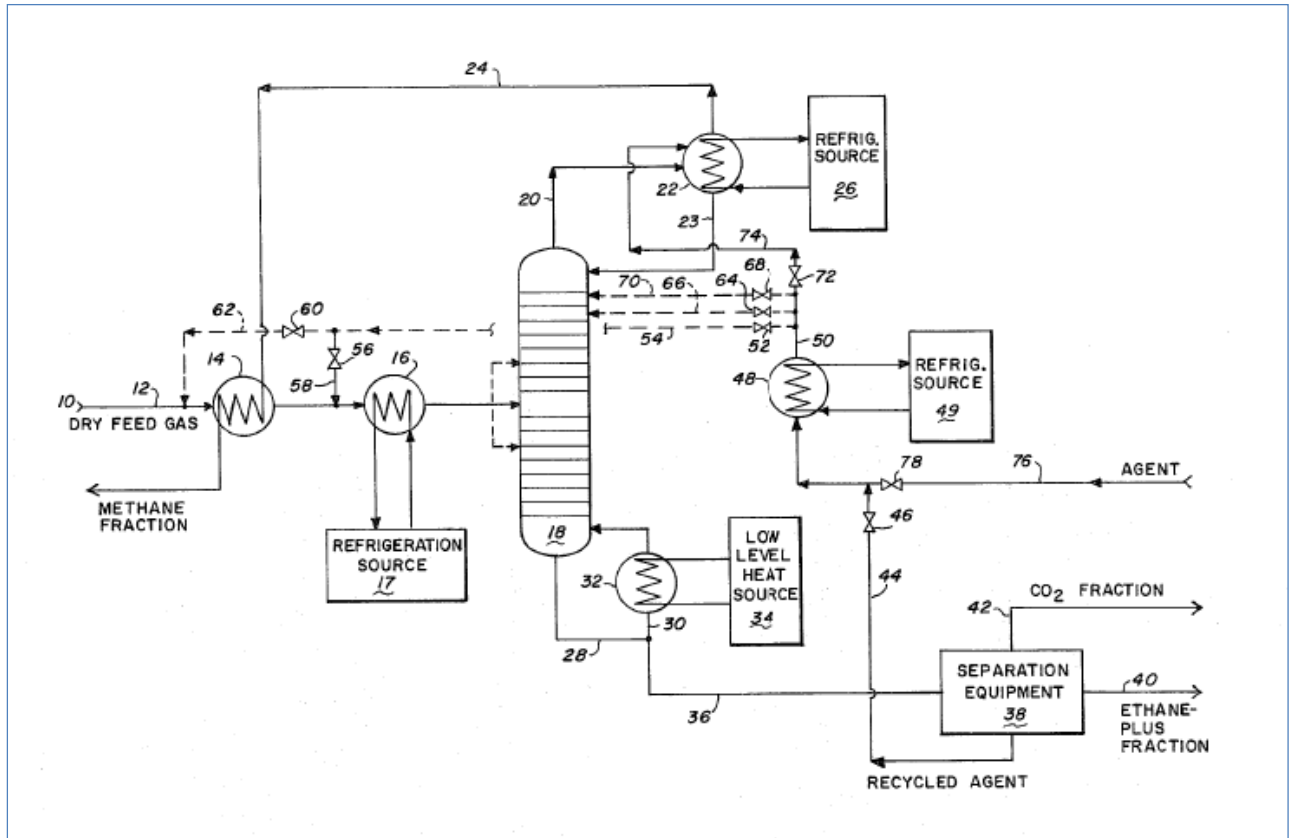


Figura 1.39. Schema del processo Ryan-Holmes (Holmes e Ryan, 1982).

1.1.6.2 Processo *Controlled Freeze Zone* (CFZ)

La tecnologia CFZTM (Valencia e Denton, 1985) si basa su un concetto differente rispetto al processo descritto nel paragrafo precedente: anziché evitare la formazione di CO₂ solida, sfrutta questo fenomeno per separare il biossido di carbonio dal metano, confinandolo in una sezione della colonna appositamente disegnata e detta, appunto, *Controlled Freeze Zone*.

Sopra e sotto la sezione dedicata alla deposizione di CO₂ in fase solida, la colonna funziona secondo le convenzionali tecniche di distillazione, con una sezione di rettifica e una sezione di *stripping* (Figura 1.41).

Nella sezione di rettifica, situata al di sopra della *Controlled Freeze Zone*, il contenuto di anidride carbonica viene ridotto fino ai livelli accettabili per il trasporto del gas tramite metanodotti o per soddisfare i requisiti di qualità del gas naturale liquefatto (GNL). Il liquido proveniente dal fondo di questa sezione, prossimo alle condizioni di solidificazione, viene spruzzato nella camera CFZ: qui le

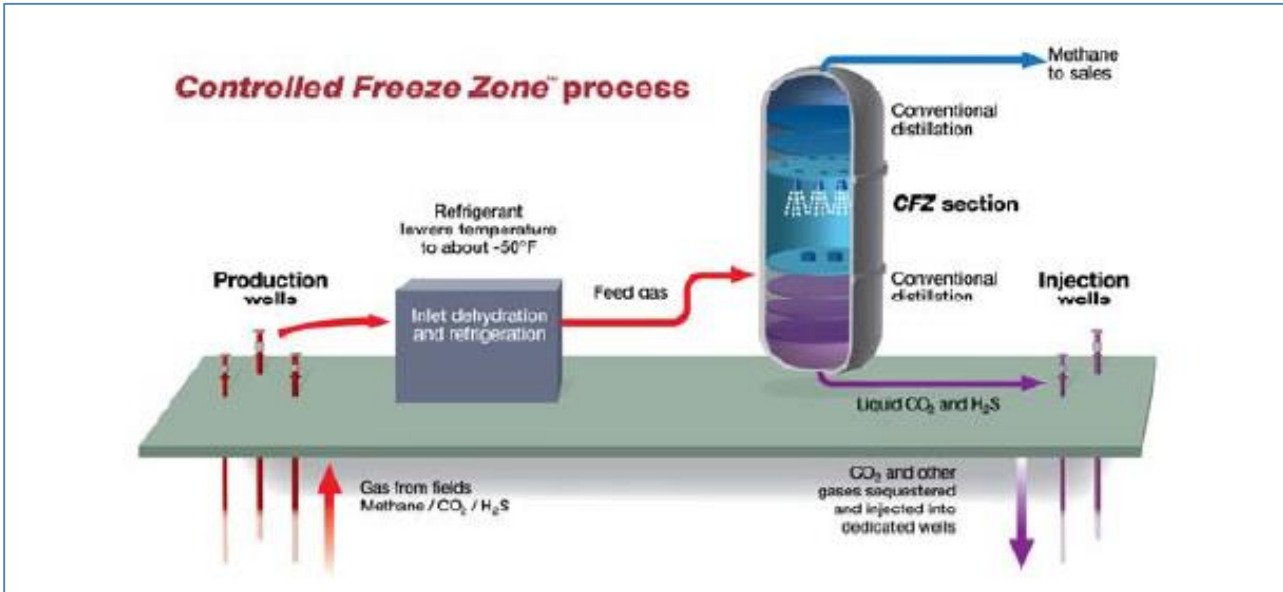


Figura 1.40. Schema semplificato del processo CFZTM, dal giacimento di gas naturale al mercato di utilizzo (Kelley et al., 2011).

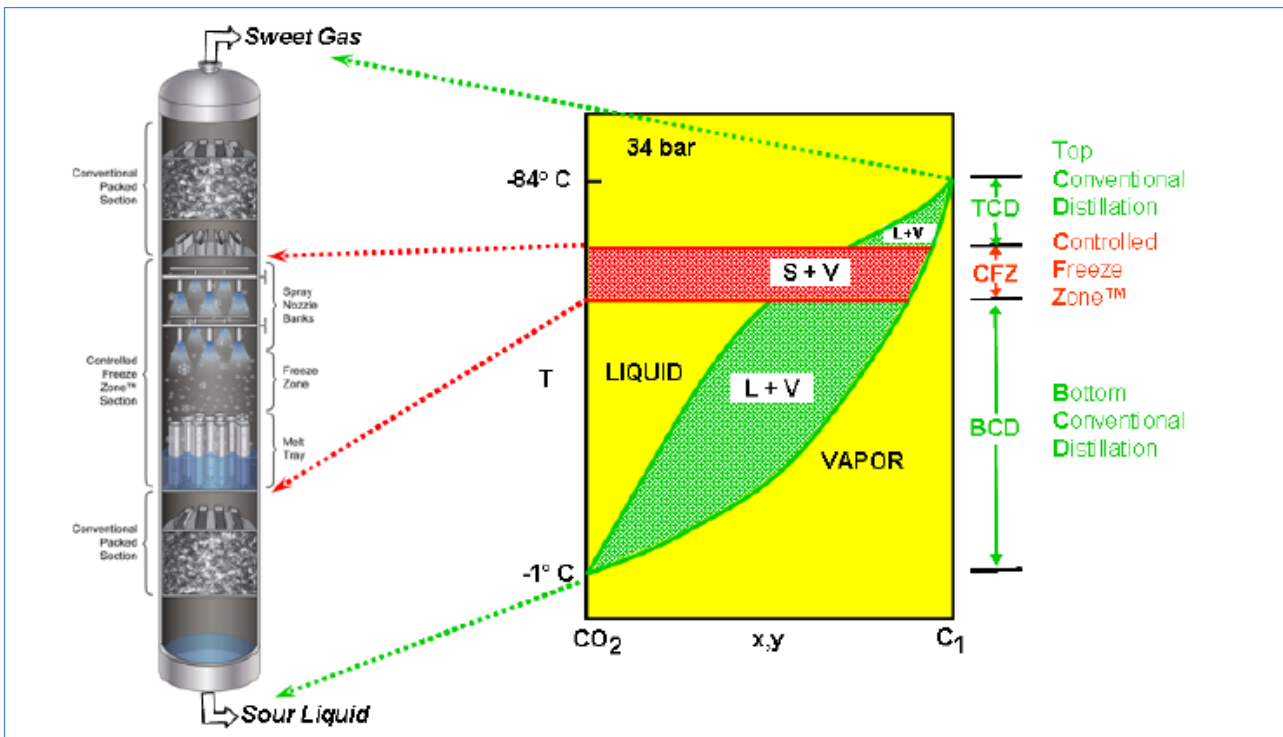


Figura 1.41. Il processo CFZTM (Kelley et al., 2011).

goccioline di liquido incontrano temperature più alte, che provocano la vaporizzazione di composti leggeri, quali metano e azoto -se presente- e l'aumento della concentrazione di CO₂ in fase liquida, fino a raggiungere le condizioni di saturazione. Il solido formatosi precipita su un piatto (*melt tray*) che viene mantenuto al di sopra della temperatura di solidificazione della miscela, dove, pertanto, il

solido passa in fase liquida e raggiunge la sezione inferiore della colonna, corrispondente alla sezione di *stripping* di una colonna di distillazione convenzionale. In questa zona il metano viene strappato dal prodotto di fondo colonna, contenente CO₂ e altri composti acidi. I vapori risalgono, dunque, la sezione inferiore fino a raggiungere la *Controlled Freeze Zone*, dove sono soggetti a temperature più basse, alle quali il biossido di carbonio presente condensa o solidifica, ricadendo sul *melt tray*.

Una dimostrazione del processo su scala pilota è stata messa a punto in Texas e alla fine del 2010 un progetto di dimostrazione commerciale è stato avviato vicino a LaBarge, Wyoming (USA). Rispetto ad altri trattamenti di addolcimento del gas naturale, la tecnologia CFZTM presenta alcuni vantaggi economici (Figura 1.42). Comporta, per esempio, minori costi di investimento, grazie alla semplicità del processo, che non richiede una colonna di rigenerazione a valle e non ricorre all'impiego di solventi o additivi. A differenza, inoltre, dei processi che si basano sull'uso di solventi e generano una corrente gassosa acida *wet*, che può causare problemi di corrosione nelle operazioni a valle, la tecnologia CFZTM produce una corrente *dry*, riducendo la possibilità di corrosione e la necessità di utilizzo di materiali costosi. Anche dal punto di vista ambientale il processo presenta alcuni vantaggi, dal momento che si presta all'iniezione di gas acidi (*acid gas injection, AGI*) per evitarne l'emissione in atmosfera. Permettendo di ottenere dal fondo colonna un prodotto contenente composti acidi ad alta pressione, la tecnologia CFZTM consente, infatti, la re-iniezione con costi di ricompressione minori rispetto a quelli che sarebbero necessari nel caso degli altri trattamenti, che rilasciano CO₂ e altri composti acidi a bassa pressione.

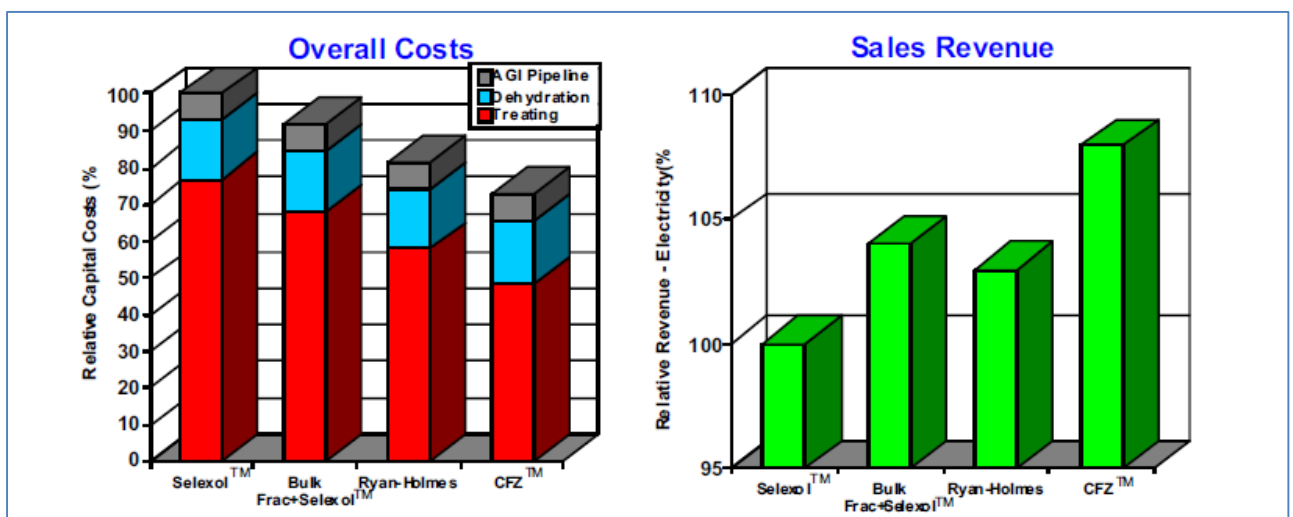


Figura 1.42. Vantaggi economici della tecnologia CFZTM rispetto ad altri trattamenti di addolcimento del gas naturale (Kelley et al., 2011).

1.2 Lo scopo del lavoro

Il Politecnico di Milano ha sviluppato un processo (Pellegrini, 2014) di purificazione del gas naturale da composti acidi mediante l'utilizzo di due colonne di distillazione criogenica, operanti a pressioni differenti, in modo tale da evitare la solidificazione della CO₂. Le condizioni operative di funzionamento, gli studi termodinamici ed il progetto dell'impianto sono già stati realizzati (Tecnimont, 2013). Lo scopo di questo lavoro è quello di effettuare l'analisi delle dinamiche del processo. In particolare vengono effettuati studi in merito alle logiche di controllo e ad alcuni scenari di variazione delle variabili di processo, di malfunzionamento e di guasto, andando a verificare la stabilità del processo ed il mantenimento di condizioni sfavorevoli rispetto alla formazione del ghiaccio secco. Infine lo studio viene esteso ai transitori di avviamento, pianificando una procedura che, durante tutte le operazioni di *startup*, consenta di mantenere un margine sufficiente dalle condizioni di solidificazione della CO₂.

Capitolo II

Termodinamica

Come già esposto precedentemente, l'impianto oggetto della trattazione prevede la purificazione del gas naturale finalizzata alla rimozione di gas acidi, in particolare della CO_2 , mediante distillazione criogenica. È quindi richiesta a priori una trattazione termodinamica volta a caratterizzare le diverse fasi della materia presenti nel processo analizzato.

Un'analisi termodinamica è opportuna per poter rappresentare al meglio l'equilibrio solido-liquido-vapore (SLVE), che si instaura nel sistema considerato, tra la CO_2 solida eventualmente presente, la fase liquida e la fase gassosa. Lo studio dell'equilibrio trifasico permette di prevedere se, in determinate condizioni operative, il biossido di carbonio tenderà a solidificare o meno, così da gestire al meglio l'impianto e configurare una logica di controllo dinamico che permetta di esercirlo in condizioni sufficientemente lontane da quelle di formazione del ghiaccio secco.

Nel presente capitolo si introdurrà il concetto di equazione di stato, con particolare attenzione rivolta alle equazioni di stato cubiche e, tra esse, alla equazione Redlich-Kwong-Soave (SRK). Verrà, quindi, introdotto il concetto di potenziale chimico, di fugacità di Lewis e del coefficiente di fugacità per le tre fasi della materia. Si ricaveranno le relazioni che consentono di calcolare il coefficiente di fugacità di un composto puro, sulla base della conoscenza di un'equazione di stato.

Successivamente, il discorso verrà esteso alle miscele: verranno ricavate delle relazioni analoghe a quelle ottenute per i composti puri, introducendo le regole di miscelazione che esprimono i parametri delle diverse equazioni di stato in funzione della composizione della miscela e dei parametri

dei composti puri. Le relazioni che consentono il calcolo del coefficiente di fugacità verranno, quindi, utilizzate per caratterizzare le condizioni di equilibrio tra fasi, in particolare la condizione termodinamica di equilibrio solido-liquido-vapore, e per prevedere la solubilità della CO₂ in queste condizioni. Queste equazioni possono essere risolte automaticamente attraverso l'*utility* di Aspen HYSYS®: “CO₂ Freeze Out”. Esso è uno strumento in grado di calcolare la temperatura di equilibrio in cui la CO₂ inizia a solidificare. Per verificarne l’attendibilità, è stato effettuato un confronto con i dati sperimentali di solubilità, disponibili in letteratura, per miscele binarie di idrocarburi leggeri e anidride carbonica.

2.1 Termodinamica dei composti puri

Sperimentalmente si verifica che, per un sistema monocomponente e monofase, è sufficiente fissare due variabili intensive per definirne lo stato intensivo. Considerando, pertanto, le tre variabili intensive misurabili (pressione, temperatura e volume specifico), deve esistere una relazione tra di esse che permetta il calcolo di una quando le altre sono fissate. Una tale relazione prende il nome di equazione di stato e viene spesso indicata con l’acronimo anglosassone *EoS* (*Equation of State*).

Il modo più comodo per rappresentare l’equazione di stato di un composto è quello di utilizzare una relazione matematica. La più semplice è quella dei gas perfetti, ma ne sono state proposte molte, ciascuna con propri pregi e difetti.

2.1.1 Equazione di stato SRK

Partendo dall’equazione di stato dei gas perfetti:

$$Pv = RT \quad (2.1)$$

nel 1873 van der Waals ne propose una che prevedeva lo scostamento del comportamento volumetrico dei gas reali da quello del gas perfetto. La sua equazione di stato teneva conto, infatti, del volume occupato dalle molecole, che non è disponibile per il loro moto; e delle forze di attrazione tra le molecole, che riducono la pressione esercitata dal fluido rispetto alla situazione di gas perfetto. La forma dell’equazione di stato che ha ottenuto è la seguente:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.2)$$

dove a e b sono costanti caratteristiche del composto, da determinare per confronto con misure sperimentali P - v - T .

In alternativa, è possibile ottenere una stima di tali valori imponendo che l'isoterma critica presenti un flesso orizzontale nel punto critico. Si ottiene un sistema di tre equazioni che può essere risolto nelle tre incognite a , b e v_c , note temperatura e pressione critica del composto. L'equazione (2.2) può essere riscritta nella forma:

$$Pv^3 - (Pb + RT)v^2 + av - ab = 0 \quad (2.3)$$

che ne mette in evidenza il carattere di equazione cubica nel volume. Questa forma viene, tuttavia, solitamente sostituita da una equivalente cubica nel coefficiente di compressibilità, $Z = Pv/RT$, che può essere facilmente dedotta dalla relazione (2.3):

$$Z^3 - (1 + B)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (2.4)$$

dove $A = aP/(RT)^2$ e $B = bP/(RT)$.

Essendo un'equazione cubica, la sua soluzione fornisce tre valori di volume o di coefficiente di compressibilità, a seconda che sia scritta nella forma (2.3) o (2.4). Fissate temperatura e pressione, si può avere una sola radice reale positiva oppure tre radici reali positive. In questo caso, ha senso fisico il valore minore se la pressione è superiore alla tensione di vapore calcolata alla temperatura in esame (volume specifico o coefficiente di compressibilità del liquido), il valore maggiore se la pressione è inferiore alla tensione di vapore (volume specifico o coefficiente di compressibilità del vapore) o i due valori estremi se la pressione è uguale alla tensione di vapore (il minore per il volume specifico/coefficiente di compressibilità del liquido saturo, il maggiore per il volume specifico/coefficiente di compressibilità del vapore saturo).

Tuttavia l'equazione di van der Waals non è in grado di rappresentare il comportamento volumetrico dei fluidi con un'accuratezza sufficiente per valutazioni di tipo ingegneristico; di conseguenza, sono state sviluppate delle varianti in grado di prevedere meglio il comportamento sperimentale. Queste equazioni mantengono la forma cubica dell'equazione di van der Waals e vanno sotto il nome di *equazioni di stato cubiche*. La forma generale è la seguente:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (2.5)$$

che, nella forma in Z , diventa:

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0 \quad (2.6)$$

con i tre coefficienti della cubica che assumono le seguenti espressioni:

$$\begin{aligned} \alpha &= -1 - B + uB \\ \beta &= A + wB^2 - uB - uB^2 \\ \gamma &= -AB - wB^2 - wB^3 \end{aligned} \quad (2.7)$$

dove i valori di u e w , o equivalentemente di α , β e γ , sono disponibili in letteratura per le varie equazioni di stato note.

Una delle equazioni di stato cubiche più conosciuta è la equazione Redlich-Kwong (RK), che è stata introdotta nel 1949 e assume la seguente forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a/T^{0.5}}{v(v+b)} \quad (2.8)$$

Sebbene essa possa essere usata con un certo grado di accuratezza nella previsione di proprietà volumetriche e termiche di composti puri e di miscele, l'equazione RK non è molto precisa per il calcolo degli equilibri liquido-vapore (VLE).

Nel 1972, l'ingegner Soave modificò l'equazione RK sostituendo il termine $a/T^{0.5}$ con una funzione $a(T)$, che tiene conto della temperatura e del fattore acentrico di Pitzer, ω (indice dell'entità della deviazione del potenziale intermolecolare di una molecola da quello di una molecola sferica). L'equazione che ottenne è oggi nota come equazione Redlich-Kwong-Soave (SRK) e assume la forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (2.9)$$

o, in termini di Z :

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (2.10)$$

È possibile determinare il valore delle costanti a e b per l'equazione SRK imponendo, come detto precedentemente, che l'isoterma critica presenti un flesso orizzontale nel punto critico, ovvero che la derivata prima e seconda della pressione rispetto al volume sia nulla:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T_c, P_c} &= -\frac{RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T_c, P_c} &= \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

Risolvendo queste due equazioni, insieme all'equazione di stato modificata scritta in termini di variabili critiche:

$$P_c = \frac{RT_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2} \quad (2.12)$$

si ottengono i seguenti valori per le costanti a e b :

$$\begin{aligned} a(T_c) = a_c &= 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \\ b &= 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \end{aligned} \quad (2.13)$$

La dipendenza dalla temperatura subentra nell'espressione della costante a ad una temperatura diversa da quella critica:

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (2.14)$$

dove $\alpha(T)$ è un fattore adimensionale che assume valore unitario per $T = T_c$.

Ricordando che, per un composto puro, $A = aP/(RT)^2$ e $B = bP/(RT)$, si ha:

$$\begin{aligned} A &= 0.42748 \alpha(T) \frac{P/P_c}{(T/T_c)^2} \\ B &= 0.08664 \frac{P/P_c}{T/T_c} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Un'espressione per il fattore $\alpha(T)$ è stata ottenuta osservando che, diagrammando $\alpha^{0.5}(T)$ rispetto alla radice quadrata della temperatura ridotta, definita come $T_R = T/T_c$ (in generale, per variabile ridotta si intende il valore di una variabile rapportata al suo valore nel punto critico), si ottengono delle linee rette per tutti i composti. Poiché tutte queste rette devono passare per lo stesso punto ($T_R = \alpha = 1$), si ottiene:

$$\alpha(T) = (1 + m \cdot (1 - T_R^{0.5}))^2 \quad (2.16)$$

La pendenza m può essere correlata al fattore acentrico di Pitzer, che è disponibile nei manuali tecnici. Tale parametro viene definito in termini di temperatura e pressione ridotte come:

$$\omega = -\log_{10} P_R^\circ(T_R = 0.7) - 1 \quad (2.17)$$

dove $P_R^\circ(T_R = 0.7)$ è la tensione di vapore ridotta, calcolata ad una temperatura ridotta pari a 0.7. Questa definizione rende uguale a zero il valore del fattore acentrico per i fluidi semplici (le cui molecole sono cioè sferiche) come argon, kripton e xenon. Riscrivendo l'espressione (2.17) in termini di $P_R^\circ(T_R = 0.7)$, dalla coppia ($T_R = 0.7, P_R = 10^{-1-\omega}$) si ottiene un valore di $\alpha(T)$ che dipende solo dal valore assunto per ω . Forzando tutte le rette di equazione (2.16) a passare per il punto di coordinate ($T_R = 0.7, \alpha = \alpha(0.7)$), è stata ricavata la seguente espressione per la pendenza m :

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (2.18)$$

A questo punto è possibile risolvere l'equazione cubica in Z e ricavare il valore della fugacità di un composto puro.

2.1.2 Fugacità di un composto puro in fase gas e liquida

Quando in un sistema monocomponente sono presenti più di una fase, le condizioni di equilibrio termico e meccanico richiedono che la temperatura e la pressione siano uguali in tutte le fasi. Affinché il sistema sia in equilibrio anche rispetto al trasferimento di materia, è necessario che il potenziale chimico del composto assuma lo stesso valore in tutte le fasi. Il potenziale chimico ha un legame immediato con l'energia libera di Gibbs molare. Si ricordi, a tal proposito, che l'energia libera di Gibbs $G = G(T, P, n)$ è una funzione di stato, per cui il suo differenziale è esatto e quindi, i coefficienti dei differenziali delle variabili rappresentano le derivate parziali della funzione di stato. Dalla relazione $dG = -SdT + VdP + \mu dn$, valida per un fluido puro, si ha, dunque:

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} dn \quad (2.19)$$

da cui si deducono le relazioni:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} &= -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} &= V \\ \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} &= \mu \end{aligned} \quad (2.20)$$

Dall'ultima di queste relazioni si ottiene la relazione tra il potenziale chimico e l'energia libera di Gibbs molare:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial ng}{\partial n}\right)_{T,P} = g \left(\frac{\partial n}{\partial n}\right)_{T,P} = g \quad (2.21)$$

dove si è sfruttato il fatto che, se sono fissate due variabili intensive (T e P , in questo caso), anche tutte le altre (in particolare g) sono costanti.

L'energia libera di Gibbs molare, per un gas perfetto, può essere calcolata integrando la relazione

$$dg = -sdT + vdP \quad (2.22)$$

che, a temperatura costante, fornisce:

$$d\mu_T^* = dg_T^* = vdP = RTd \ln(P) \quad (2.23)$$

(indicando con un asterisco le grandezze relative a un gas perfetto).

Per poter, tuttavia, valutare il trasferimento di materia tra due fasi non necessariamente assimilabili ad un gas perfetto, il chimico-fisico statunitense Lewis (1857-1946) ha introdotto una

nuova variabile termodinamica, chiamata *fugacità* e solitamente indicata con f . Questa variabile viene definita in termini differenziali, per analogia alla relazione (2.23), come:

$$d\mu_T = RTd \ln(f) \quad (2.24)$$

Questa definizione consente solo il calcolo della differenza di fugacità. Di conseguenza per poterne calcolare il valore assoluto è necessario definirne il valore in un punto. Dal confronto delle relazioni (2.23) e (2.24) risulta evidente che la fugacità di un gas perfetto puro coincide con la pressione. Quindi, ricordando che i gas reali a pressioni sufficientemente basse si comportano come i gas, la definizione (2.24) viene completata dalla seguente:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P} \right) = 1 \quad (2.25)$$

Per un composto puro, il rapporto tra la fugacità e la pressione viene solitamente chiamato *coefficiente di fugacità*, ϕ , che può essere anche interpretato come il rapporto tra la fugacità di un fluido reale e quella di un gas perfetto nelle stesse condizioni:

$$\phi(T, P) = \frac{f(T, P)}{f^*(T, P)} = \frac{f(T, P)}{P} \quad (2.26)$$

È possibile calcolare il coefficiente di fugacità servendosi delle equazioni di stato. Sottraendo la relazione (2.23) dalla (2.24) si ottiene:

$$d\mu_T - d\mu_T^* = dg_T - dg_T^* = d(g - g^*)_T = dg^R = RTd \ln \left(\frac{f}{P} \right) = RTd \ln(\phi) \quad (2.27)$$

In cui è stata introdotta l'energia libera di Gibbs residua (g^R), la quale, come ogni funzione termodinamica residua, rappresenta lo scostamento della funzione dal valore che avrebbe un gas perfetto nelle stesse condizioni.

Integrando la relazione (2.27) a temperatura e pressione costante tra lo stato di gas perfetto (per definizione $g^R = 0$ e $\phi = 1$) e quello di fluido reale (che sia liquido o vapore) si ottiene:

$$\int_{T, P, *}^{T, P} \frac{dg^R}{RT} = \int_{T, P, *}^{T, P} d \ln(\phi) \rightarrow \ln(\phi) = \frac{g^R}{RT} \quad (2.28)$$

Poiché, sulla base della conoscenza di un'equazione di stato, è possibile calcolare il valore dell'energia libera di Gibbs residua insieme con quello di tutte le altre funzioni residue, risulta possibile ricavare anche il coefficiente di fugacità.

Per correlare l'energia libera di Gibbs residua (g^R) ad un'equazione di stato, si faccia riferimento al differenziale della funzione g^R/RT , definito come:

$$\begin{aligned} d\left(\frac{g^R}{RT}\right) &= d\left(\frac{g}{RT}\right) - d\left(\frac{g^*}{RT}\right) = \\ &= \frac{v}{RT} dP - \frac{h}{RT^2} dT - \left(\frac{v^*}{RT} dP - \frac{h^*}{RT^2} dT\right) = \frac{v^R}{RT} dP - \frac{h^R}{RT^2} dT \end{aligned} \quad (2.29)$$

Si ricordi, inoltre, che il valore di una funzione di stato può essere calcolato scegliendo il percorso più semplice; di conseguenza, la relazione (2.29) può essere integrata considerando una trasformazione isoterma:

$$\int_0^{g^R(P)} d\left(\frac{g^R}{RT}\right) = \frac{1}{RT} \int_0^{g^R(P)} dg^R = \int_0^P \left(\frac{v^R}{RT}\right) dP \quad T = \text{costante} \quad (2.30)$$

dove l'estremo inferiore di integrazione deriva dal fatto che, per pressioni prossime a zero, tutti i fluidi si comportano come gas perfetti e, quindi, le grandezze residue diventano nulle per definizione.

La relazione (2.30) fornisce la seguente espressione:

$$\begin{aligned} \frac{g^R(T, P)}{RT} - 0 &= \int_0^P \left(\frac{v - v^*}{RT}\right) dP = \int_0^P \left(\frac{v}{RT} - \frac{RT/P}{RT}\right) dP = \\ &= \int_0^P \left(\frac{Pv}{RT} - 1\right) \frac{dP}{P} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Introducendo il coefficiente di compressibilità, la relazione precedente diventa:

$$\frac{g^R(T, P)}{RT} = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad T = \text{costante} \quad (2.32)$$

L'importante implicazione di questa equazione è che, sulla base della conoscenza di un'equazione di stato, ovvero della funzione $Z(T, P)$, è possibile calcolare il valore dell'energia libera di Gibbs residua e, sfruttando l'equazione (2.28), quello del coefficiente di fugacità.

Nel caso in cui si faccia riferimento alla equazione di stato SRK, l'espressione per il calcolo del coefficiente di fugacità di composti puri assume la forma seguente:

$$\ln(\phi) = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln\left(\frac{Z + B}{Z}\right) \quad (2.33)$$

2.1.3 Fugacità di un composto solido

Ricordando la definizione di fugacità di Lewis, espressa dalla relazione (2.24), e integrandola tra la fase liquida e quella solida alla stessa temperatura e pressione:

$$\int_{T,P,L}^{T,P,S} d\mu_T = \int_{T,P,L}^{T,P,S} RT d \ln(f) \quad (2.34)$$

si ottiene la seguente relazione:

$$\mu^S(T, P) - \mu^L(T, P) = RT \ln \left(\frac{f^S(T, P)}{f^L(T, P)} \right) \quad (2.35)$$

Poiché il potenziale chimico di un composto puro coincide con l'energia libera di Gibbs molare, secondo la (2.21), la relazione precedente diventa:

$$\frac{f^S(T, P)}{f^L(T, P)} = \exp \left(\frac{g^S(T, P) - g^L(T, P)}{RT} \right) = \exp \left(\frac{\Delta g_{sol}(T, P)}{RT} \right) \quad (2.36)$$

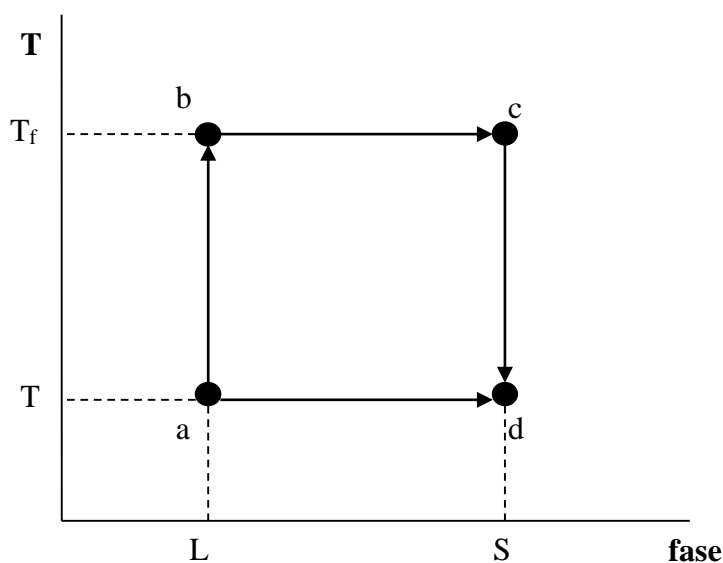


Figura 2.1. Ciclo immaginario per il calcolo dell'entalpia e dell'entropia molare di solidificazione a T, P . T_f è la temperatura di fusione alla pressione P .

La variazione di energia libera di Gibbs molare legata alla transizione di stato da liquido a solido (solidificazione, indicata col pedice “sol”) a una data temperatura e pressione può essere calcolata come segue:

$$\Delta g_{sol}(T, P) = \Delta h_{sol}(T, P) - T \Delta s_{sol}(T, P) \quad (2.37)$$

Poiché sia l'entalpia sia l'entropia sono funzioni di stato, la loro variazione dipende solo dallo stato iniziale e finale e non dalla trasformazione seguita per passare da uno stato all'altro. Ne consegue che, con riferimento alla Figura 2.1:

$$\Delta h_{sol}(T, P) = \Delta h_{a \rightarrow d} = \Delta h_{a \rightarrow b} + \Delta h_{b \rightarrow c} + \Delta h_{c \rightarrow d} \quad (2.38)$$

Le tre differenze di entalpia specifica possono essere calcolate come segue:

$$\begin{aligned} \Delta h_{a \rightarrow b} &= \int_T^{T_f} c_P^L dT \approx c_P^L (T_f - T) \\ \Delta h_{b \rightarrow c} &= \Delta h_{sol}(T_f) = -\Delta h_{fus}(T_f) \\ \Delta h_{c \rightarrow d} &= \int_{T_f}^T c_P^S dT \approx c_P^S (T - T_f) \end{aligned} \quad (2.39)$$

Analogamente, la variazione di entropia può essere calcolata come:

$$\Delta s_{sol}(T, P) = \Delta s_{a \rightarrow d} = \Delta s_{a \rightarrow b} + \Delta s_{b \rightarrow c} + \Delta s_{c \rightarrow d} \quad (2.40)$$

Le tre differenze di entropia specifica possono essere calcolate come segue:

$$\begin{aligned} \Delta s_{a \rightarrow b} &= \int_T^{T_f} \frac{c_P^L}{T} dT \approx c_P^L \ln \left(\frac{T_f}{T} \right) \\ \Delta s_{b \rightarrow c} &= \frac{\Delta h_{sol}(T_f)}{T_f} = -\frac{\Delta h_{fus}(T_f)}{T_f} \\ \Delta s_{c \rightarrow d} &= \int_{T_f}^T \frac{c_P^S}{T} dT \approx c_P^S \ln \left(\frac{T}{T_f} \right) \end{aligned} \quad (2.41)$$

Ne consegue che:

$$\Delta g_{sol}(T, P) = -\Delta h_{fus} \left(1 - \frac{T}{T_f} \right) + (c_P^L - c_P^S) \left(T_f - T - T \ln \left(\frac{T_f}{T} \right) \right) \quad (2.42)$$

e, quindi, la fugacità di un composto in fase solida risulta calcolabile come:

$$f^S(T, P) = f^L(T, P) \exp \left(\frac{\Delta h_{fus}}{RT_f} \left(1 - \frac{T}{T_f} \right) + \frac{c_P^L - c_P^S}{R} \left(\frac{T_f}{T} - 1 - \ln \left(\frac{T_f}{T} \right) \right) \right) \quad (2.43)$$

Poiché per un composto puro la fugacità può essere espressa come il prodotto del coefficiente di fugacità per la pressione secondo la (2.26), la (2.43) può essere riscritta come segue:

$$P\phi^S(T, P) = P\phi^L(T, P) \exp\left(\frac{\Delta h_{fus}}{RT_f} \left(1 - \frac{T_f}{T}\right) + \frac{c_P^L - c_P^S}{R} \left(\frac{T_f}{T} - 1 - \ln\left(\frac{T_f}{T}\right)\right)\right) \quad (2.44)$$

ovvero:

$$\phi^S(T, P) = \phi^L(T, P) \exp\left(\frac{\Delta h_{fus}}{RT_f} \left(1 - \frac{T_f}{T}\right) + \frac{c_P^L - c_P^S}{R} \left(\frac{T_f}{T} - 1 - \ln\left(\frac{T_f}{T}\right)\right)\right) \quad (2.45)$$

sfruttando il fatto che, in condizioni di equilibrio solido-liquido, la pressione è la stessa per le due fasi.

Se si utilizza un metodo diretto per il calcolo della fugacità delle fasi condensate, il coefficiente di fugacità per la fase liquida, $\phi^L(T, P)$, può essere calcolato secondo la (2.33), scegliendo ovviamente nella risoluzione dell'equazione di stato cubica nel coefficiente di compressibilità, il valore di Z cui può essere assegnato il significato fisico di coefficiente di compressibilità del liquido.

2.2 Termodinamica delle miscele

Nei paragrafi precedenti è stato introdotto il concetto di fugacità di un fluido puro ed è stato descritto un metodo per calcolarne i valori sulla base di poche informazioni sperimentali, quali le grandezze critiche.

Nella pratica quotidiana, tuttavia, è necessario svolgere dei calcoli che coinvolgono non solo fluidi puri, ma anche miscele di composti. Poiché sarebbe inimmaginabile caratterizzare sperimentalmente il comportamento volumetrico di tutte le miscele che si possono originare dalla combinazione di tutti i composti puri, in qualsiasi numero e rapporto ponderale, è risultato indispensabile sviluppare dei metodi che siano in grado di predire il comportamento delle miscele sulla base di poche informazioni sperimentali.

La principale differenza tra un fluido puro e una miscela risiede nel fatto che, mentre le proprietà di un sistema monofase contenente un composto puro dipendono solo da due variabili intensive e dal numero di moli complessivo, nel caso di miscele è necessario conoscere il numero di moli di tutti i componenti la miscela, ovvero la composizione della stessa, per esempio in termini di frazione molare (rapporto tra il numero di moli del composto e il numero di moli totale, $x_i = n_i/n_{tot}$).

2.2.1 Fugacità di un composto in miscela

Data una generica proprietà di miscela $M = M(T, P, n)$, la variazione di tale proprietà dipende dalla variazione di T, P, n :

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, \bar{n}} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, \bar{n}} dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.46)$$

con N numero dei componenti della miscela. Per il ruolo assolutamente centrale che gioca nella termodinamica delle miscele, si assegna un nome particolare all'ultima derivata parziale, definendola *grandezza parziale molare*, indicata con \bar{M}_i , cui si associa il significato fisico di "valore della grandezza molare del composto i quando questo è in una certa miscela". La sua importanza nasce dal fatto che è possibile dimostrare che la grandezza molare di una miscela può essere calcolata come una media pesata sulle frazioni molari delle relative grandezze parziali molari.

Come nel caso dei fluidi puri, si parte dal caso più semplice, rappresentato da una miscela di gas perfetti. In questo caso vale il teorema di Gibbs, il quale afferma che: *"tutte le proprietà parziali molari, eccetto il volume, di un componente una miscela di gas perfetti sono uguali alle corrispondenti proprietà molari del composto puro come gas perfetto calcolate alla stessa temperatura della miscela, ma a pressione uguale alla pressione parziale del componente"*. Quest'ultima è definita come la pressione del sistema moltiplicata per la frazione molare del composto ($P_i = P x_i$). Questo implica che l'energia libera di Gibbs parziale molare di una miscela di gas perfetti può essere espressa come:

$$\bar{G}_i^*(T, P, \bar{x}) = g_i^*(T, P_i) = h_i^*(T) - T s_i^*(T, P_i) \quad (2.47)$$

avendo sfruttato la definizione di energia libera di Gibbs ($g = h - Ts$) ed il fatto che per un gas perfetto l'entalpia molare non dipende dalla pressione. Ricordando che $s_i^*(T, P_i) = s_i^*(T, P) - R \ln x_i$, la relazione precedente può essere riscritta come segue:

$$\begin{aligned} \bar{G}_i^*(T, P, \bar{x}) &= h_i^*(T) - T s_i^*(T, P) + RT \ln x_i = \\ &= g_i^*(T, P) + RT \ln x_i \end{aligned} \quad (2.48)$$

Ricordando inoltre che il potenziale chimico di un composto in miscela coincide con l'energia libera di Gibbs parziale molare, mentre quello di un composto puro con l'energia libera di Gibbs molare, è possibile ricavare una relazione analoga a quella valida per i gas perfetti puri, espressa dalla (2.23):

$$\mu_i^*(T, P, \bar{x}) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i \quad (2.49)$$

Integrando la (2.23) tra la pressione P e un valore di riferimento per la pressione, indicato con P_r :

$$\int_{P_r}^P d\mu_{i,T}^* = RT \int_{P_r}^P d \ln P \rightarrow \mu_i^*(T, P) = \mu_i^*(T, P_r) + RT \ln \left(\frac{P}{P_r} \right) \quad (2.50)$$

l'equazione (2.49) assume la forma

$$\begin{aligned} \mu_i^*(T, P, \bar{x}) &= \mu_i^*(T, P_r) + RT \ln \left(\frac{P}{P_r} \right) + RT \ln x_i = \\ &= \mu_i^*(T, P_r) + RT \ln \left(\frac{Px_i}{P_r} \right) = \\ &= \mu_i^*(T, P_r) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_r} \right) \end{aligned} \quad (2.51)$$

avendo sfruttato le proprietà dei logaritmi.

Differenziando questa espressione, si ottiene una relazione tra potenziale chimico e pressione parziale analoga alla (2.23) che è valida per i gas perfetti puri:

$$d\mu_i^*(T, P, \bar{x}) = RT d \ln P_i \quad (2.52)$$

con l'unica differenza dovuta alla presenza della pressione parziale in sostituzione della pressione del sistema.

Seguendo l'approccio di Lewis, come già visto nel caso dei composti puri, si introduce la fugacità di un composto in miscela (indicata col simbolo \hat{f}_i , per distinguerla dalla fugacità del composto puro), definendola come segue, in analogia alla (2.24):

$$d\mu_{i,T} = RT d \ln \hat{f}_i \quad (2.53)$$

Poiché la fugacità di un composto in una miscela di gas perfetti coincide con la pressione parziale secondo la (2.52), ricordando che tutti i composti, per pressioni sufficientemente basse, si comportano come gas perfetti, la definizione precedente viene completata dalla seguente:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{f}_i}{P_i} \right) = 1 \quad (2.54)$$

Per un composto in miscela, il rapporto tra la fugacità e la pressione parziale viene solitamente chiamato *coefficiente di fugacità*, $\hat{\phi}_i$:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{P_i} \quad (2.55)$$

Analogamente al caso dei fluidi puri, esso rappresenta il rapporto tra la fugacità di un composto in una miscela e la fugacità del composto in una miscela di gas perfetti nelle stesse condizioni e può

essere correlato all'energia libera di Gibbs parziale molare residua e calcolato utilizzando una equazione di stato per miscele. Utilizzando, dunque, la definizione di funzione residua $\bar{G}_i^R(T, P, \bar{x}) = \bar{G}_i(T, P, \bar{x}) - \bar{G}_i^*(T, P, \bar{x})$ ed integrando la (2.53), si ha:

$$\int_{T, P, \bar{x}, *}^{T, P, \bar{x}} d\mu_i = RT \int_{T, P, \bar{x}, *}^{T, P, \bar{x}} d \ln \hat{f} \rightarrow \mu_i(T, P, \bar{x}) - \mu_i^*(T, P, \bar{x}) = RT \ln \left(\frac{\hat{f}}{P_i} \right) \quad (2.56)$$

$$\bar{G}_i(T, P, \bar{x}) - \bar{G}_i^*(T, P, \bar{x}) = \bar{G}_i^R(T, P, \bar{x}) = RT \ln(\hat{\phi}_i)$$

Ricordando che una grandezza parziale molare indica, da un punto di vista matematico, la derivata parziale della grandezza stessa rispetto al numero di moli del componente i-esimo, mantenendo costanti la temperatura, la pressione ed il numero di moli degli altri componenti, si può scrivere che:

$$\ln \hat{\phi}_i(T, P, \bar{x}) = \left(\frac{\partial (G^R(T, P, \bar{x}) / RT)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.57)$$

Si ricordi che nel caso dei fluidi puri si è fatto riferimento al differenziale della funzione g^R/RT ; ricordando la (2.32), il termine $G^R(T, P, \bar{x}) / RT$ può essere scritto nella forma:

$$\frac{G^R(T, P, \bar{x})}{RT} = \frac{ng^R(T, P, \bar{x})}{RT} = \int_0^P n(Z-1) \frac{dP}{P} \quad T, n = \text{costante} \quad (2.58)$$

Risulta, quindi:

$$\ln \hat{\phi}_i(T, P, \bar{x}) = \left(\frac{\partial \left(\int_0^P n(Z-1) \frac{dP}{P} \right)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.59)$$

da cui si ottiene:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i(T, P, \bar{x}) &= \int_0^P \left(\frac{\partial n(Z-1)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \frac{dP}{P} = \int_0^P \left(\left(\frac{\partial nZ}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} - \left(\frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \right) \frac{dP}{P} = \\ &= \int_0^P \left(\left(\frac{\partial nZ}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} - 1 \right) \frac{dP}{P} \end{aligned} \quad (2.60)$$

avendo sfruttato il fatto che:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial n_j}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} + \left(\frac{\partial n_i}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = 1 \quad (2.61)$$

Come nel caso dei fluidi puri, pertanto, se è nota una equazione di stato è possibile effettuare la derivazione e poi l'integrazione contenuta nell'equazione (2.60) e, quindi, calcolare il valore del

coefficiente di fugacità del composto i -esimo in miscela. Si noti che la dipendenza di Z da n_i è contenuta nelle regole di miscelazione che vengono introdotte nel paragrafo successivo.

2.2.2 Regole di miscelazione

Ci si può attendere che le stesse relazioni matematiche discusse in precedenza siano in grado di rappresentare anche il comportamento volumetrico delle miscele, pur di sostituire ai parametri relativi ai composti puri, quelli relativi alla miscela in esame. Le equazioni che esprimono i parametri delle diverse equazioni di stato in funzione della composizione della miscela e dei parametri dei composti puri sono chiamate *regole di miscelazione*. Si tratta di regole empiriche, che devono la loro validità alla loro capacità di prevedere il comportamento sperimentale delle miscele in differenti condizioni. In generale, esse cercano di predire i parametri di una generica miscela sulla base di parametri relativi a coppie di composti. La forma più semplice delle regole di miscelazione in grado di fornire risultati ragionevoli per un parametro generico m è la forma quadratica o di van der Waals:

$$m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j m_{ij} \quad (2.62)$$

dove x_i e x_j sono le frazioni molari della specie i e j , mentre m_{ii} (o m_i) e m_{jj} o (m_j) sono i parametri relativi ai composti i e j puri e m_{ij} i parametri di interazione binaria tra i composti i e j .

Le equazioni che forniscono i parametri di interazione binaria m_{ij} in funzione dei parametri dei composti puri m_i e m_j sono chiamate *regole di combinazione*. Le due regole di combinazione più semplici sono la media aritmetica

$$m_{ij} = \frac{m_i + m_j}{2} \quad (2.63)$$

e la media geometrica

$$m_{ij} = \sqrt{m_i m_j} \quad (2.64)$$

La media aritmetica viene solitamente utilizzata per parametri geometrici, per i quali la regola di miscelazione si riduce alla seguente espressione:

$$m = \sum_{i=1}^N x_i m_i \quad (2.65)$$

La media geometrica, invece, viene di solito utilizzata per parametri energetici, per i quali la regola di miscelazione assume la seguente espressione:

$$m = \left(\sum_{i=1}^N x_i \sqrt{m_i} \right)^2 \quad (2.66)$$

Coerentemente col fatto che a è un parametro energetico e b geometrico, le regole di miscelazione assumono la forma:

$$a = \left(\sum_{i=1}^N x_i \sqrt{a_i} \right)^2 \quad (2.67)$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i$$

Queste regole di miscelazione possono essere applicate con risultati accettabili a miscele di composti non polari, quali idrocarburi, azoto, monossido di carbonio, ma non a miscele contenenti biossido di carbonio, idrogeno solforato e composti polari. In questo caso, di interesse per lo studio condotto in questo lavoro di tesi, la regola di combinazione per il parametro a è stata modificata rispetto alla (2.64) nella forma seguente:

$$a = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.68)$$

mediante, cioè, l'introduzione del parametro k_{ij} , che rappresenta le interazioni tra le molecole di tipo i e quelle di tipo j e assume valore nullo quando $i = j$.

Nel caso in cui si scelga di utilizzare la equazione di stato SRK per il calcolo di $\hat{\phi}_i$, i parametri A e B di miscela possono essere calcolati con le relazioni:

$$A = 0.42748 \frac{P}{T^2} \left(\sum_{i=1}^N x_i \frac{T_{c_i} \sqrt{\alpha_i}}{\sqrt{P_{c_i}}} \right)^2 \quad (2.69)$$

$$B = 0.08664 \frac{P}{T} \sum_{i=1}^N x_i \frac{T_{c_i}}{P_{c_i}}$$

mentre la equazione per il calcolo di $\hat{\phi}_i$ assume la forma seguente:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left(2 \sqrt{\frac{a_i}{a} - \frac{b_i}{b}} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (2.70)$$

Il parametro k_{ij} deve essere stimato da dati sperimentali relativi a miscele i - j .

2.3 Equilibrio trifasico solido-liquido-vapore (SLVE)

Nei paragrafi precedenti si è discusso come calcolare la fugacità e, quindi, il potenziale chimico di un componente di una miscela. Ricordando che la condizione di equilibrio al trasferimento di materia tra fasi è che il potenziale chimico di ciascun composto sia lo stesso nelle diverse fasi, le relazioni che consentono il calcolo della fugacità o, del coefficiente di fugacità, verranno utilizzate in questo paragrafo per caratterizzare le condizioni di equilibrio tra fasi.

In termini generali, considerando un sistema contenente due fasi in equilibrio, α e β , deve essere soddisfatta la seguente relazione per tutte le specie presenti:

$$\mu_i^\alpha(T, P, \bar{x}^\alpha) = \mu_i^\beta(T, P, \bar{x}^\beta) \quad (2.71)$$

Si noti che la composizione delle fasi in equilibrio non è la stessa, cioè $\bar{x}^\alpha \neq \bar{x}^\beta$.

Il potenziale chimico è legato alla fugacità dalla relazione (2.53), che integrata tra le condizioni delle due fasi in equilibrio diventa:

$$\int_{\alpha, T, P, \bar{x}^\alpha}^{\beta, T, P, \bar{x}^\beta} d\mu_i = RT \int_{\alpha, T, P, \bar{x}^\alpha}^{\beta, T, P, \bar{x}^\beta} d \ln \hat{f}_i \rightarrow \mu_i^\beta(T, P, \bar{x}^\beta) - \mu_i^\alpha(T, P, \bar{x}^\alpha) = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^\beta(T, P, \bar{x}^\beta)}{\hat{f}_i^\alpha(T, P, \bar{x}^\alpha)} \right) \quad (2.72)$$

Inserendo la relazione (2.71), si ricava la seguente condizione, del tutto equivalente all'uguaglianza dei potenziali chimici, che rappresenta la condizione di equilibrio al trasferimento di materia tra fasi:

$$\hat{f}_i^\alpha(T, P, \bar{x}^\alpha) = \hat{f}_i^\beta(T, P, \bar{x}^\beta) \quad (2.73)$$

In altri termini, affinché il sistema sia in equilibrio rispetto al trasferimento di materia tra le fasi, è necessario che la fugacità di tutti i composti nelle diverse fasi assuma lo stesso valore.

Tutti i problemi che coinvolgono l'equilibrio tra fasi sono riconducibili alla risoluzione del sistema di equazioni che comprende la (2.73), insieme alle relazioni stechiometriche per calcolare l' N -esima frazione molare nelle due fasi.

Considerando il caso di equilibrio solido- liquido- vapore, la condizione termodinamica di equilibrio può essere espressa in termini generali dalla uguaglianza tra le fugacità di ogni componente nelle tre fasi:

$$f_i^S(T, P) = \hat{f}_i^L(T, P, \bar{x}) = \hat{f}_i^V(T, P, \bar{y}) \quad (2.74)$$

Se si considera il caso di un solo componente in fase solida (il biossido di carbonio, nel processo oggetto del presente lavoro), la condizione su riportata può essere riscritta come segue:

$$\begin{aligned} f_1^S(T, P) &= \hat{f}_1^L(T, P, \bar{x}) = \hat{f}_1^V(T, P, \bar{y}) \\ \hat{f}_i^L(T, P, \bar{x}) &= \hat{f}_i^V(T, P, \bar{y}) \quad i = 2, N \end{aligned} \quad (2.75)$$

dove il pedice I si riferisce al componente presente in fase solida (soluto).

Ricordando le definizioni di coefficiente di fugacità di un composto puro e di un composto in miscela, espresse dalla (2.24) e (2.53) rispettivamente, la relazione precedente può anche essere riscritta come segue:

$$\begin{aligned} \phi_1^S(T, P) &= \hat{\phi}_1^L(T, P, \bar{x})x_1 = \hat{\phi}_1^V(T, P, \bar{y})y_1 \\ \hat{\phi}_i^L(T, P, \bar{x})x_i &= \hat{\phi}_i^V(T, P, \bar{y})y_i \quad i = 2, N \end{aligned} \quad (2.76)$$

Il coefficiente di fugacità del solido può essere determinato secondo la (2.45), come descritto in precedenza. Per quanto riguarda i coefficienti di fugacità dei composti in fase liquida e vapore, trattandosi di componenti di una miscela, è possibile utilizzare la relazione (2.70), introducendo i valori di Z ottenuti alternativamente per il liquido e il vapore.

2.3.1 L'utility "CO₂ Freeze Out"

All'interno di Aspen HYSYS® è disponibile un valido strumento di calcolo riguardante le condizioni di formazione di anidride carbonica solida: l'utility "CO₂ Freeze Out". Attraverso un approccio basato sulle equazioni di stato cubiche, cioè, utilizzando le stesse relazioni descritte nei paragrafi precedenti, esso è in grado di calcolare le condizioni di solidificazione per miscele contenenti CO₂. In particolare il modello può essere utilizzato per calcolare il punto di congelamento, ovvero la temperatura a cui inizia a formarsi fase solida in equilibrio con la fase di interesse, liquida o vapore, selezionata dall'utilizzatore. L'utilizzo di questo strumento è ristretto alle equazioni di stato PR ed SRK. Da un confronto tra le versioni V7.1, V7.3 e V8.0 di Aspen HYSYS® è emerso che i coefficienti di interazione binaria per le coppie di composti analizzate sono:

Tabella 2.1. Coefficienti di interazione binaria di Aspen HYSYS® per l'EoS SRK e per le coppie CO₂-C₁₋₄.

Sistema	k_{ij}
CO ₂ /metano	0.09560
CO ₂ /etano	0.14010
CO ₂ /propano	0.13680
CO ₂ /n-butano	0.14120

Supponendo di voler calcolare il punto di congelamento di una data corrente liquida, una volta saturati tutti i gradi di libertà di quest'ultima, il “*CO₂ Freeze Out*” opera risolvendo numericamente la seguente equazione rispetto alla temperatura:

$$\phi_{CO_2}^S(T, P) = \hat{\phi}_{CO_2}^L(T, P, \bar{x})x_{CO_2} \quad (2.77)$$

Esso restituisce la “*CO₂ freezing temperature*”. Inoltre, tramite confronto con la temperatura effettiva della corrente, viene mostrato un messaggio nella *Formation Flag*: “*Does NOT Form*” nel caso in cui la temperatura effettiva sia superiore a quella di congelamento, “*Solid CO₂ present*” in caso contrario.

2.3.2 Confronto con i dati sperimentali

Il confronto viene effettuato utilizzando dati di equilibrio trifasico appartenenti a miscele binarie CO₂-idrocarburi, disponibili in letteratura.

Nelle prime due colonne delle tabelle che seguono (Tabelle 2.2-2.5) sono stati riportati i dati sperimentali (temperatura e solubilità della CO₂ in metano, etano, propano e n-butano liquidi). Nella terza colonna si riportano i risultati ottenuti utilizzando lo strumento “*CO₂ Freeze out*” per l'equazione di stato SRK. Per avere risultati che fossero confrontabili con i dati sperimentali, all'interno del simulatore, dopo aver assegnato la temperatura della corrente liquida e un titolo in vapore pari a zero (condizione di liquido al punto di bolla), è stata modificata la composizione della miscela fino ad un valore di frazione molare di CO₂ tale da evitare la presenza di solido nella miscela. A tal proposito è stato utilizzato l'item di Aspen HYSYS® “*Adjust*”. Poiché esso non è in grado di intervenire sulle composizioni delle correnti, si è operato come viene mostrato in Figura 2.2.

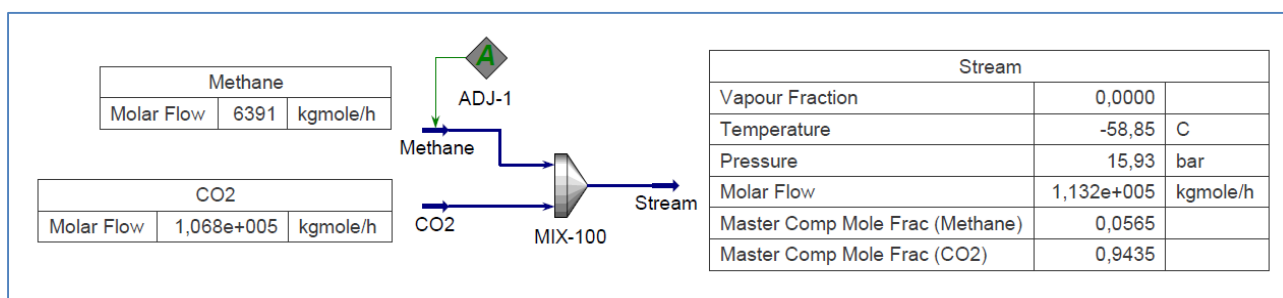


Figura 2.2. Flowsheet in Aspen HYSYS® per la raccolta dei dati di saturazione della CO₂.

La raccolta dei dati viene effettuata su una corrente data dalla miscelazione di un corrente di idrocarburo e di una corrente di anidride carbonica. All'item “*Adjust*” è stato imposto di modificare la portata molare della corrente di idrocarburo finché la “*CO₂ Freezing Temperature*” della corrente

a valle non eguagliasse la sua temperatura effettiva. In questo modo si è ottenuta una corrente in equilibrio trifase: liquida al punto di bolla e saturo in anidride carbonica. Il valore della frazione molare di CO₂ di questa corrente è quello che viene riportato nelle tabelle.

Infine, nella quarta colonna, viene calcolato lo scostamento tra la concentrazione di saturazione della CO₂ in condizioni di bolla (x_i), calcolata in Aspen HYSYS[®], e il suo valore sperimentale (x_{sper}). Esso è definito come segue:

$$err_{i,\%} = \frac{|x_i - x_{sper}|}{x_{sper}} \times 100 \quad (2.78)$$

Per quantificare la discrepanza tra i risultati di *output* del modello e i dati sperimentali è stata utilizzata la deviazione media assoluta (*Average Absolute Deviation* o AAD), che rappresenta una statistica riassuntiva di dispersione o variabilità. Tale grandezza è stata calcolata secondo la seguente formula:

$$AAD(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N err_{i,\%}}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{|x_i - x_{sper}|}{x_{sper}}}{N} \times 100 \quad (2.79)$$

dove N rappresenta il numero di dati e il valore assoluto è utilizzato per evitare che le deviazioni di segno opposto si annullino a vicenda.

Per ciascuna miscela binaria considerata, i risultati vengono riassunti in un diagramma $T - xCO_2$.

Tabella 2.2. Confronto tra le concentrazioni di saturazione di CO₂ calcolate e sperimentali per la miscela C₁-CO₂; a Brewer e Kurata, 1958; b Donnelly e Katz, 1954; c Davis et al., 1962 (Kurata, F., 1974).

T [°C]	xCO₂, sper	xCO₂, HYSYS®	err_i,%
-58.85	0.9000 ^a	0.9435	4.8384
-59.45	0.8650 ^b	0.9269	7.1538
-60.55	0.8000 ^a	0.8939	11.7396
-61.95	0.7680 ^b	0.8461	10.1755
-62.75	0.7000 ^a	0.8148	16.3940
-64.15	0.6000 ^a	0.7489	24.8166
-65.55	0.5430 ^a	0.6576	21.1001
-65.85	0.5000 ^a	0.6319	26.3867
-66.95	0.4260 ^b	0.5059	18.7592
-71.85	0.2050 ^c	0.2148	4.8024
-72.65	0.1539 ^c	0.1987	29.0871
-83.85	0.1008 ^c	0.0933	7.4156
-90.95	0.0585 ^c	0.0634	8.3288
-103.25	0.0294 ^c	0.0317	7.9258
-111.15	0.0183 ^c	0.0195	6.6300
-122.75	0.0093 ^c	0.0088	5.6170
-128.65	0.0058 ^c	0.0056	3.9085
-133.75	0.0037 ^c	0.0036	1.3940
-137.95	0.0025 ^c	0.0025	0.4639
-143.55	0.0016 ^c	0.0015	8.2042
		AAD(%)	11.2571

Tabella 2.3. Confronto tra le concentrazioni di saturazione di CO₂ calcolate e sperimentali per la miscela C₂-CO₂. (Kurata, F., 1974).

T [°C]	xCO₂, sper	xCO₂, HYSYS®	err_i,%
-59.95	0.91080	0.8979	1.4175
-63.85	0.72840	0.6109	16.1279
-67.75	0.48900	0.3899	20.2659
-73.35	0.28430	0.2514	11.5701
-78.85	0.18130	0.1745	3.7730
-84.45	0.11680	0.1230	5.3055
-89.95	0.08010	0.0878	9.6052
-95.55	0.06070	0.0621	2.3448
-101.15	0.04150	0.0436	5.0195
-106.65	0.02900	0.0304	4.7322
-112.25	0.02010	0.0207	2.8066
-117.75	0.01340	0.0139	3.4373
-120.55	0.01120	0.0112	0.0491
-128.85	0.00588	0.0057	2.8525
-137.25	0.00305	0.0027	12.5037
-138.85	0.00277	0.0023	17.5356
-145.55	0.00137	0.0011	16.6723
-156.65	0.00043	0.0003	29.6191
-167.75	0.00013	0.0001	53.7047
		AAD(%)	11.5444

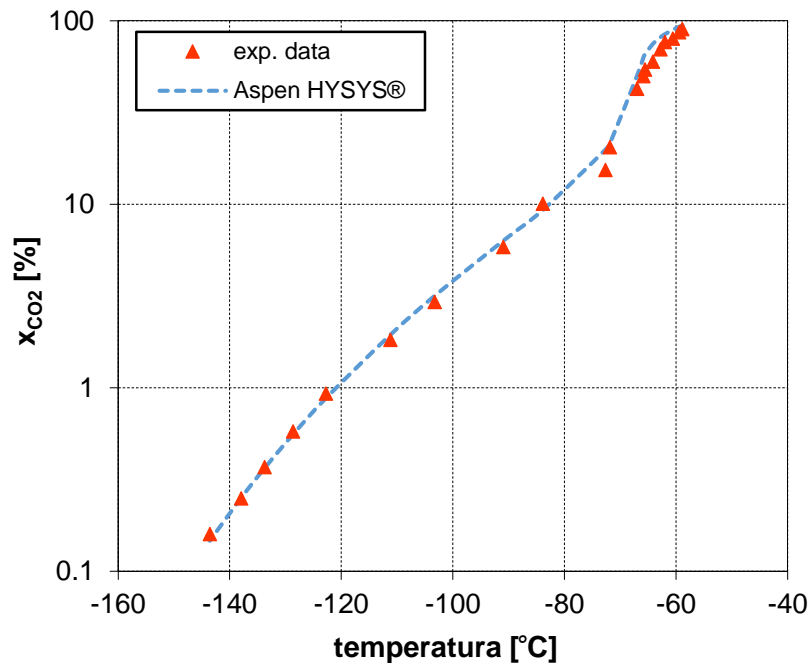


Figura 2.3. Solubilità della CO₂ nel metano liquido.

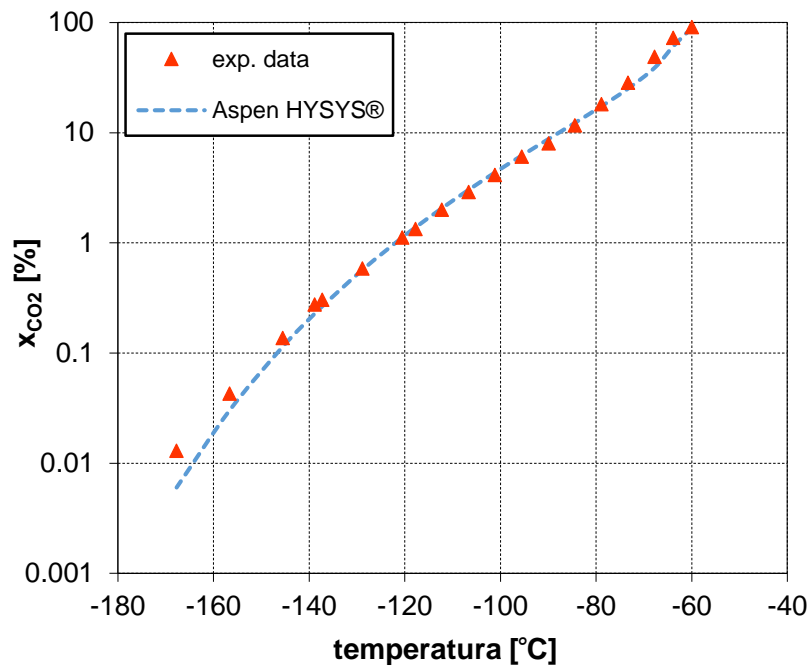


Figura 2.4. Solubilità della CO₂ nell'etano liquido.

In Figure 2.3 e 2.4 sono riportati i risultati ottenuti nel caso delle miscele CO₂/metano e CO₂/etano. In entrambi i casi si ha un buon accordo tra i dati sperimentali e le previsioni del *tool* di Aspen HYSYS®. In particolare, esso risulta conservativo per l'etano alle basse temperature.

Tabella 2.4. Confronto tra le concentrazioni di saturazione di CO₂ calcolate e sperimentali per la miscela C₃-CO₂. (Kurata, F., 1974).

T [°C]	xCO₂, sper	xCO₂, HYSYS®	err_i,%
-61.15	0.8274	0.6099	26.2894
-62.25	0.756	0.5162	31.7254
-64.75	0.5316	0.4035	24.1047
-67.25	0.3896	0.3333	14.4479
-68.35	0.351	0.3089	12.0058
-73.35	0.2181	0.2251	3.2000
-74.45	0.2044	0.2108	3.1151
-79.75	0.1331	0.1549	16.3831
-84.45	0.0985	0.1186	20.3963
-89.95	0.0729	0.0866	18.7380
-95.55	0.0535	0.0624	16.5496
-101.15	0.0379	0.0444	17.0992
-112.25	0.0199	0.0215	8.0707
-114.95	0.017	0.0178	4.7318
-117.75	0.014	0.0145	3.9099
-123.35	0.00908	0.0095	4.7641
-128.85	0.00542	0.0061	12.1803
-134.45	0.00343	0.0037	8.4689
-145.55	0.00126	0.0012	1.5780
-148.35	0.00096	0.0009	4.8042
-151.15	0.00073	0.0007	8.9905
-164.95	0.00025	0.0002	39.1666
		AAD(%)	13.6691

Tabella 2.5. Confronto tra le concentrazioni di saturazione di CO₂ calcolate e sperimentali per la miscela C₄-CO₂. (Kurata, F., 1974).

T [°C]	xCO₂, sper	xCO₂, HYSYS®	err_i,%
-59.95	0.855	0.4604	46.1499
-62.25	0.6186	0.3812	38.3777
-64.95	0.3742	0.3177	15.0979
-67.75	0.3027	0.2680	11.4527
-73.35	0.1753	0.1957	11.6199
-84.45	0.105	0.1073	2.1927
-89.95	0.0701	0.0792	12.9606
-95.55	0.0522	0.0575	10.1399
-101.15	0.0371	0.0411	10.8987
-106.65	0.0255	0.0291	14.1595
-112.25	0.0182	0.0200	10.1315
-117.75	0.0128	0.0136	5.9794
-123.35	0.00896	0.0089	1.0671
-128.85	0.00581	0.0057	2.6423
-134.45	0.00403	0.0035	14.3086
-137.25	0.00299	0.0030	0.3344
-137.75	0.00268	0.0025	6.7164
-138.55	0.00154	0.0023	49.3506
		AAD(%)	14.6433

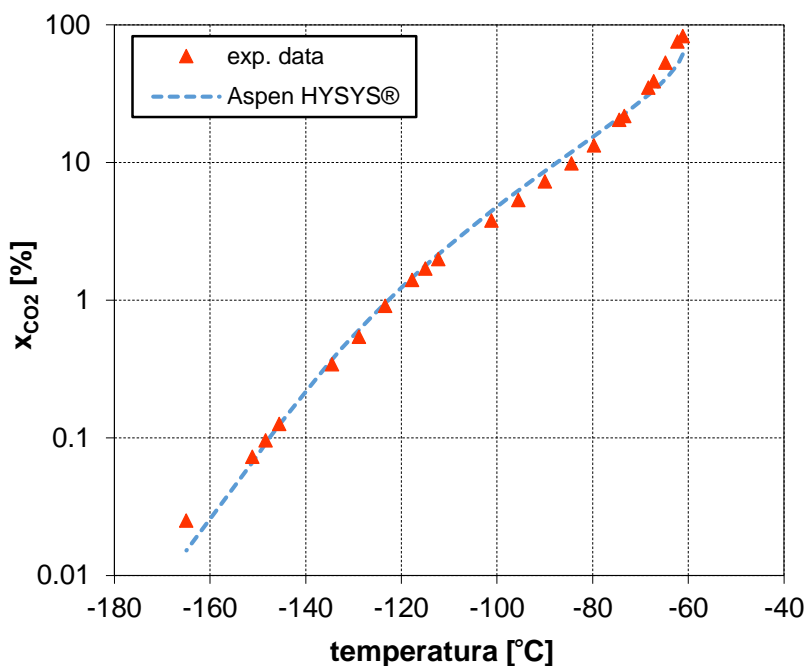


Figura 2.5. Solubilità della CO₂ nel propano liquido.

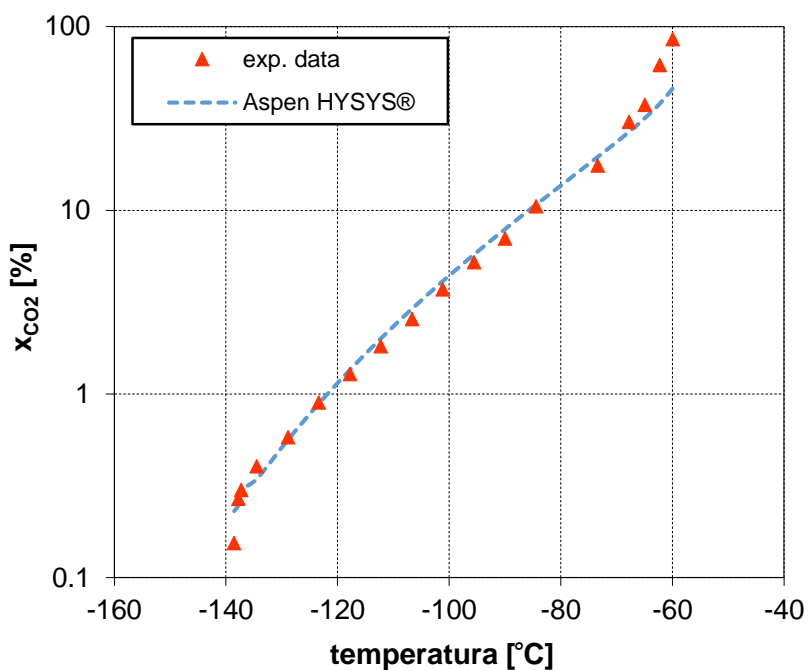


Figura 2.6. Solubilità della CO₂ nel n-butano liquido.

Le Figure 2.5 e 2.6 riportano i risultati ottenuti nel caso delle miscele CO₂/propano e CO₂/n-butano. In entrambi i casi si ha ancora un buon accordo tra i dati sperimentali e le previsioni del *tool* di Aspen HYSYS®. Tuttavia, gli *Average Absolute Deviation* sono maggiori rispetto a quelli ottenuti

nei due casi precedenti. In particolare si osserva che il “*CO2 Freeze Out*” risulta essere conservativo per il propano alle basse temperature e per il n-butano alle alte temperature.

In definitiva, si può concludere che il “*CO2 Freeze Out*” si conferma come un valido strumento per la stima del punto di congelamento.

È importante sottolineare che la solidificazione non avviene in maniera istantanea una volta raggiunte le condizioni di saturazione: essa è interessata da una propria cinetica di attivazione. In particolare, si ha cristallizzazione solo se viene raggiunto un grado di soprassaturazione sufficiente a superare l’energia di attivazione necessaria alla formazione e accrescimento di nuclei stabili.

Di conseguenza, la scelta della temperatura di congelamento calcolata con il “*CO2 Freeze Out*”, come parametro di controllo per la solidificazione, è molto conservativa. Quindi, a tale scopo, essa è stata utilizzata in modalità dinamica per verificare che la solidificazione non si verifichi in nessuna sezione del processo di purificazione oggetto del presente studio.

Capitolo III

Dinamica e controllo dei processi chimici

Prima di addentrarsi nello studio del processo in questione e nell'analisi del suo comportamento dinamico, è utile introdurre le nozioni riguardanti la dinamica e il controllo dei processi chimici.

Un impianto chimico è un sistema composto da diverse unità di processo (reattori, scambiatori di calore, pompe, colonne di distillazione, assorbitori, evaporatori, serbatoi, etc.) interconnesse in maniera sistematica e razionale, al fine di trasformare le materie prime nei prodotti desiderati, utilizzando le risorse energetiche disponibili in maniera economicamente ottimale. Durante il suo esercizio un impianto chimico deve soddisfare i requisiti di: sicurezza, specifiche di prodotto, norme ambientali, limiti di operabilità, profitto economico. Affinché questi vengano rispettati è richiesto un continuo monitoraggio e controllo, che vengono realizzati attraverso uno specifico sistema di apparecchiature (strumenti di misura, valvole, controllori, computers) e l'intervento umano (*control room operators* e *field operators*) che insieme costituiscono il sistema di controllo. Di conseguenza, un buon sistema di controllo deve essere in grado di: sopprimere l'influenza dei disturbi esterni, assicurare la stabilità del processo e ottimizzarne la conduzione.

In questo capitolo verranno definiti i principali strumenti matematici dell'analisi dinamica, con particolare interesse rivolto alle funzioni di trasferimento, e si studieranno le risposte dinamiche dei sistemi più comuni. In seguito verrà introdotta la logica del controllo in retroazione (*feedback*) e le azioni di comando: proporzionale, integrale, derivativa. Verranno illustrate le diverse tipologie di

controllori (P, PI e PID), i loro effetti sulle risposte dei processi e i criteri utilizzati per la loro taratura (*tuning*). Infine verrà descritta la logica del controllo in anteazione (*feedforward*).

3.1 Classificazione delle variabili di un processo chimico

Le variabili (portate, temperature, pressioni, composizioni, etc.) associate a un processo chimico sono suddivise in due gruppi:

- variabili di *input*, denotano l'effetto dell'ambiente circostante sul processo;
- variabili di *output*, denotano l'effetto del processo sull'ambiente circostante.

Le variabili di *input* possono essere a loro volta classificate nelle seguenti categorie:

- variabili manipolate, se il loro valore può essere liberamente modificato da un operatore o da un meccanismo di controllo;
- disturbi, se il loro valore non è il risultato di un intervento dell'operatore o del sistema di controllo.

Anche le variabili di *output* sono classificate in diverse categorie:

- variabili misurate, il cui valore è noto perché direttamente misurato;
- variabili non misurate, se lo strumento di misura è assente o se non sono direttamente misurabili.

I disturbi a loro volta si suddividono in disturbi misurati e non misurati. In Figura 3.1 sono riportate le diverse tipologie di variabili.

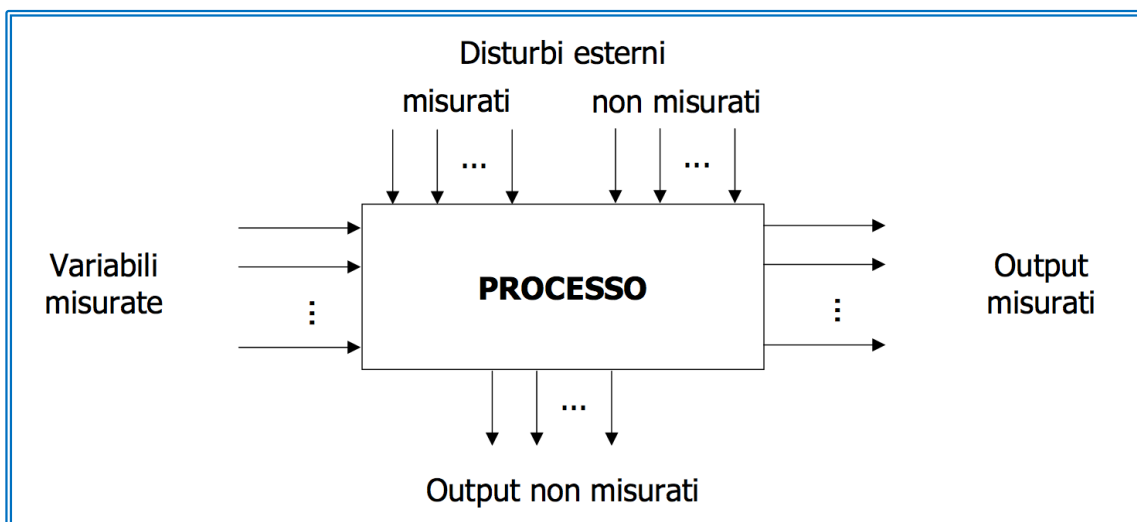


Figura 3.1. Variabili di *input* e di *output* di un processo chimico.

3.2 Analisi dinamica

Al fine di analizzare il comportamento dinamico di un processo chimico si rende innanzitutto necessaria la definizione dei principali strumenti dell'analisi dinamica: il modello dinamico, la linearizzazione di equazioni differenziali, le variabili di scostamento, le trasformate di Laplace.

3.2.1 Il modello dinamico

Il modello dinamico di un sistema chimico è una rappresentazione matematica dei fenomeni fisici e chimici che avvengono all'interno di esso. La modellazione è un'attività di sintesi, che richiede la conoscenza di tutti i principi base dell'ingegneria chimica: termodinamica, cinetica, fenomeni di trasporto, etc.

Il metodo più semplice per definire un processo chimico è l'utilizzo del bilancio generale:

$$\text{Velocità di accumulo} = \text{Flusso entrante} - \text{Flusso uscente} + \text{Generazione interna} \quad (3.1)$$

Si consideri, ad esempio, il bilancio materiale applicato a un serbatoio riempito di liquido (Figura 3.2):

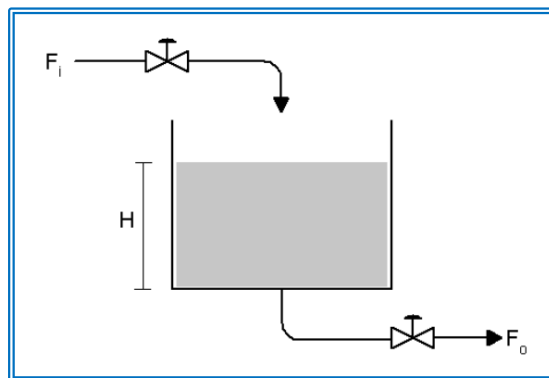


Figura 3.2. Rappresentazione schematica di un serbatoio.

$$\begin{cases} A \frac{dH}{dt} = F_i - F_o \\ H(t=0) = H_0 \end{cases} \quad (3.2)$$

Questo modello descrive l'andamento nel tempo del livello del liquido nel serbatoio. Una volta risolta l'equazione differenziale si otterrà l'espressione di $H(t)$.

Affinché un modello matematico sia utile ai fini dell'analisi dinamica e del controllo, assegnati i valori delle variabili di *input* deve restituire direttamente i valori delle variabili di *output*.

In particolare ogni variabile di *output* del modello deve presentare la forma seguente:

$$\begin{aligned} \text{output} &= f(\text{inputs}) \\ y_i &= (m_1, m_2, \dots, m_k; d_1, d_2, \dots, d_l) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Un modello del genere, che descrive direttamente la relazione di causa-effetto tra variabili di *input* e variabili di *output*, è chiamato *modello input-output*.

3.2.2 Linearizzazione di equazioni differenziali

Al fine di determinare il *modello input-output* di un processo chimico si rende quindi necessaria l'integrazione di un sistema di equazioni differenziali. Tuttavia la maggior parte dei sistemi chimici sono modellati da equazioni differenziali non lineari, di cui è impossibile determinare la soluzione analitica.

Per effettuare l'analisi dinamica di un sistema non lineare è possibile:

- calcolare la soluzione numerica del sistema non lineare;
- trasformare il sistema non lineare in un sistema lineare tramite un'opportuna trasformazione di variabili;
- sviluppare un modello lineare del sistema non lineare in un intorno della sua condizione operativa.

La prima alternativa, un tempo pesante, onerosa e quindi anche temuta e possibilmente evitata, oggi è viceversa fattibile e accessibile sia come sforzo implementativo che come peso calcolistico. Esistono infatti ottimi metodi matematici, algoritmi e routine per la soluzione di sistemi ODE (*ordinari differential equations*) e DAE (*differential and algebraic equations*).

La seconda alternativa è raramente utilizzabile, quindi di scarso interesse.

La terza alternativa è, in linea di principio, sempre implementabile, anche se introduce un'approssimazione tra il sistema originale non lineare e quello linearizzato. La linearizzazione è infatti un processo tramite il quale si approssima un sistema non lineare con un sistema lineare.

Dato un sistema non lineare in una variabile:

$$\frac{dx}{dt} = f(x) \quad (3.4)$$

è possibile espandere la funzione non lineare $f(x)$ in serie di Taylor nell'intorno del punto di funzionamento x_0 :

$$f(x) = f(x_0) + \left(\frac{df}{dx}\right)_{x_0} (x - x_0) + \left(\frac{d^2f}{dx^2}\right)_{x_0} \frac{(x - x_0)^2}{2!} + \dots + \left(\frac{d^n f}{dx^n}\right)_{x_0} \frac{(x - x_0)^n}{n!} + \dots \quad (3.5)$$

Se si trascurano i termini di secondo ordine e superiori, si ottiene la seguente approssimazione per il valore di $f(x)$:

$$f(x) \approx f(x_0) + \left(\frac{df}{dx} \right)_{x_0} (x - x_0) \quad (3.6)$$

È noto che l'errore introdotto con l'approssimazione è dello stesso ordine di grandezza del termine:

$$I = \left(\frac{d^2 f}{dx^2} \right)_{x_0} \frac{(x - x_0)^2}{2!} \quad (3.7)$$

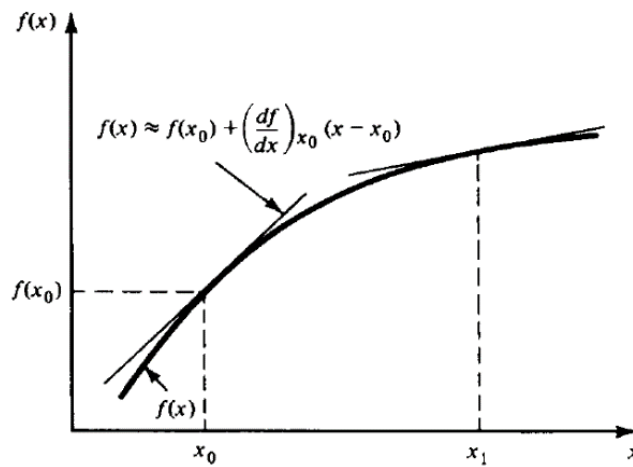


Figura 3.3. Approssimazione lineare di una funzione non lineare (Stephanopoulos, 1984).

Di conseguenza, la linearizzazione, permette di ottenere risultati soddisfacenti solo quando I è piccolo, ovvero solo se si opera nell'intorno di x_0 , come mostrato anche in Figura 3.3.

Per funzioni in due variabili si procede come segue:

$$f(x, y) \approx f(x_0, y_0) + \left(\frac{df}{dx} \right)_{(x_0, y_0)} (x - x_0) + \left(\frac{df}{dy} \right)_{(x_0, y_0)} (y - y_0) \quad (3.8)$$

3.2.3 Variabili di scostamento

Il concetto di variabile di scostamento è molto utile per il controllo dei sistemi di processo. Supponendo che x_s sia il valore stazionario di x corrispondente al sistema dinamico nelle condizioni iniziali, si avrà:

$$\frac{dx_s}{dt} = 0 = f(x_s) \quad (3.9)$$

e sottraendo la (3.9) alla (3.4) si ottiene:

$$\frac{d(x-x_s)}{dt} = f(x) - f(x_s) \quad (3.10)$$

$$\frac{dx'}{dt} = f'(x') \quad (3.11)$$

con: $x' = x - x_s = \text{variabile di scostamento}$.

La nozione di variabile di scostamento è molto utile nell'ambito del controllo. Infatti solitamente si è interessati a mantenere un certo valore di una variabile di processo (temperatura, concentrazione, pressione, portata, livello, etc.) fissato al suo valore stazionario. La variabile di scostamento descrive l'ampiezza della dislocazione dal valore operativo desiderato.

3.2.4 Le trasformate di Laplace

Pur essendo oggetto puramente matematico, la trasformazione di Laplace offre un metodo semplice per la risoluzione di equazioni differenziali lineari o linearizzate, e di conseguenza per lo sviluppo del modello di *input-output*. Inoltre permette di prevedere come i processi reagiscono a influenze esterne di vario tipo.

Considerando la funzione $f(t)$, la trasformata di Laplace $\bar{f}(s)$ della funzione $f(t)$ è definita come segue:

$$\mathcal{L}[f(t)] = \bar{f}(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt \quad (3.12)$$

Si osserva che la trasformazione di Laplace è una trasformazione di una funzione dal dominio del tempo al dominio s , dove s è una variabile definita nel piano complesso. Nel seguito vengono riportate le principali proprietà della trasformazione di Laplace:

- la trasformata di Laplace è un operatore lineare:

$$\mathcal{L}[a_1 f_1(t) + a_2 f_2(t)] = a_1 \mathcal{L}[f_1(t)] + a_2 \mathcal{L}[f_2(t)] \quad (3.13)$$

- trasformata della funzione esponenziale $f(t) = e^{-at}$ con $t \geq 0$:

$$\mathcal{L}[e^{-at}] = \frac{1}{s+a} \quad (3.14)$$

- trasformata della funzione rampa $f(t) = at$ con $t \geq 0$ e $a = \text{costante}$:

$$\mathcal{L}[at] = \frac{a}{s^2} \quad (3.15)$$

- trasformata delle funzioni trigonometriche:

$$\mathcal{L}[\sin \omega t] = \frac{\omega}{s^2 + \omega^2} \quad (3.16)$$

$$\mathcal{L}[\cos \omega t] = \frac{s}{s^2 + \omega^2} \quad (3.17)$$

- trasformata di funzioni con tempo di ritardo/anticipo:

$$\mathcal{L}[f(t-t_0)] = e^{-st_0} \bar{f}(s) \quad (3.18)$$

$$\mathcal{L}[f(t+t_0)] = e^{st_0} \bar{f}(s) \quad (3.19)$$

- trasformata della derivata:

$$\mathcal{L}\left[\frac{df(t)}{dt}\right] = s\bar{f}(s) - f(0) \quad (3.20)$$

e di conseguenza:

$$\mathcal{L}\left[\frac{d^2 f(t)}{dt^2}\right] = s^2 \bar{f}(s) - sf(0) - f'(0) \quad (3.21)$$

- trasformata dell'integrale:

$$\mathcal{L}\left[\int_0^t f(t)dt\right] = \frac{1}{s} \bar{f}(s) \quad (3.22)$$

Si consideri ora la proprietà di trasformazione della derivata e si supponga di applicarla, ad esempio, ad un'equazione differenziale del tipo:

$$a \frac{d^2 x}{dt^2} + b \frac{dx}{dt} + cx(t) + f(t) = 0 \quad (3.23)$$

si ottiene:

$$a[s^2 \bar{x}(s) - sx(0) - x'(0)] + b[s\bar{x}(s) - x(0)] + c\bar{x}(s) + \bar{f}(s) = 0 \quad (3.24)$$

Considerando le proprietà di trasformazione sopra riportate sarà sempre possibile esplicitare la trasformata della funzione x di interesse come rapporto di polinomi:

$$\bar{x}(s) = \frac{Q(s)}{P(s)} \quad (3.25)$$

A questo punto la criticità della ricerca della soluzione dell'equazione differenziale consiste solamente nell'inversione della trasformazione di Laplace. Ciò può essere effettuato sfruttando il metodo di Heaviside che prevede l'espansione in frazioni parziali del rapporto di polinomi

precedentemente ottenuto:

$$\bar{x}(s) = \frac{Q(s)}{P(s)} = \frac{C_1}{r_1(s)} + \frac{C_2}{r_2(s)} + \dots + \frac{C_n}{r_n(s)} \quad (3.26)$$

dove gli $r_i(s)$ sono tutti polinomi di ordine inferiore e riconducibili alle espressioni riportate sopra, tra le proprietà di trasformazione. A questo punto si potrà calcolare:

$$x(t) = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{C_1}{r_1(s)} \right] + \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{C_2}{r_2(s)} \right] + \dots + \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{C_n}{r_n(s)} \right] \quad (3.27)$$

3.3 Funzioni di trasferimento

L'utilizzo delle trasformate di Laplace consente di realizzare una semplice e significativa rappresentazione della dinamica dei processi chimici. Infatti sono coinvolte solamente equazioni algebriche e viene fornita direttamente la relazione tra le variabili di *input* e le variabili di *output*.

3.3.1 Funzione di trasferimento di un processo a singolo output

Si consideri un sistema semplice con in singolo *input* e in singolo *output*.

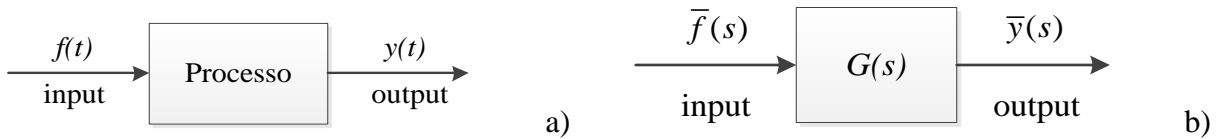


Figura 3.4. a) Processo singolo *input*-singolo *output*; b) diagramma a blocchi ad esso relativo.

Il comportamento dinamico del processo è descritto da un'equazione differenziale di ordine n :

$$a_n \frac{d^n y}{dt^n} + a_{n-1} \frac{d^{n-1} y}{dt^{n-1}} + \dots + a_1 \frac{dy}{dt} + a_0 y = bf(t) \quad (3.28)$$

Come mostrato nel capitolo precedente, dopo aver applicato la trasformazione di Laplace ad entrambi i membri è possibile esplicitare:

$$\bar{y}(s) = G(s) \bar{f}(s) \quad (3.29)$$

dove $G(s)$ è chiamata *funzione di trasferimento* del sistema. Essa presenta forma algebrica e correla la variabile di *output* alla variabile di *input*. La Figura 3.4b) è detta *diagramma a blocchi del sistema*.

Nel caso in cui il sistema presentasse più variabili di *input* si ha, equivalentemente:

$$\bar{y}(s) = G_1(s) \bar{f}_1(s) + G_2(s) \bar{f}_2(s) \quad (3.30)$$

in cui le due funzioni di trasferimento $G_1(s)$ e $G_2(s)$ correlano rispettivamente l'output $y(s)$ agli inputs $f_1(s)$ e $f_2(s)$.

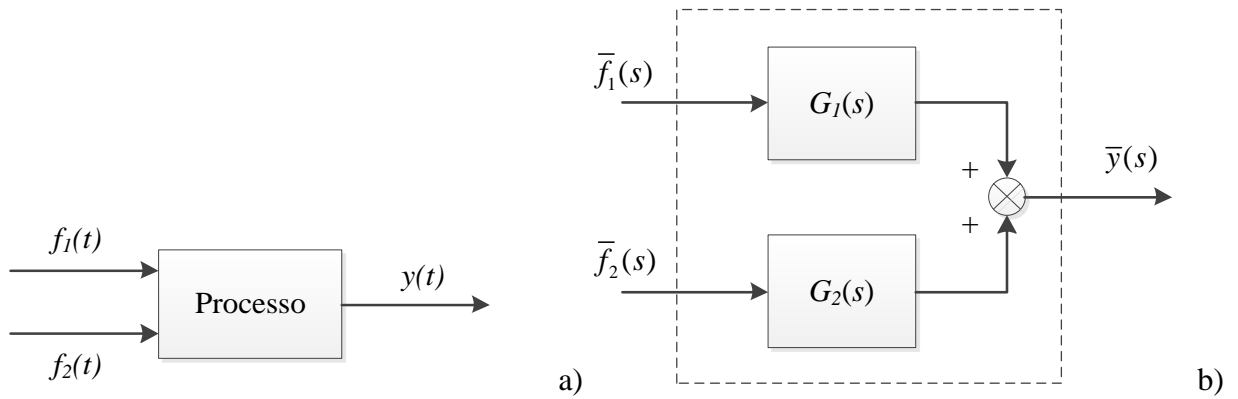


Figura 3.5. a) Processo a due input, singolo output; b) diagramma a blocchi ad esso relativo.

3.3.2 Matrice funzione di trasferimento: processo con outputs multipli

Nel caso di sistemi a input-output multipli, la funzione di trasferimento viene considerata come segue:

$$\begin{bmatrix} \bar{y}_1(s) \\ \bar{y}_2(s) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11}(s) & G_{12}(s) \\ G_{21}(s) & G_{22}(s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{f}_1(s) \\ \bar{f}_2(s) \end{bmatrix} \quad (3.31)$$

di cui la matrice è detta *matrice funzione di trasferimento*.

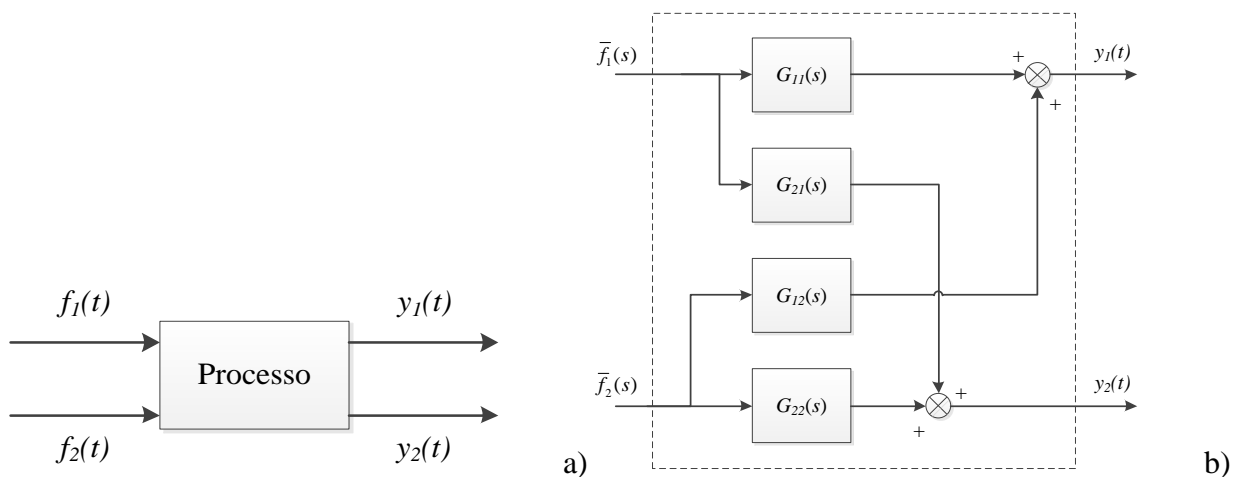


Figura 3.6. a) Processo a due input e due output; b) diagramma a blocchi ad esso relativo.

3.3.3 Analisi qualitativa della risposta dinamica: stabilità ed instabilità

In accordo con la definizione di funzione di trasferimento si ha:

$$G(s) = \frac{\bar{y}(s)}{f(s)} = \frac{Q(s)}{P(s)} \tag{3.32}$$

dove $Q(s)$ e $P(s)$ sono dei polinomi. Le radici del polinomio $P(s)$ sono dette *poli* della funzione di trasferimento. Essi appartengono al campo complesso e caratterizzano i termini che si ottengono a denominatore nella (3.33) mediante il metodo di Heaviside, influenzando le caratteristiche qualitative della soluzione finale. Si possono effettuare le seguenti considerazioni in base alla natura dei poli:

- *poli reali e distinti:*

$$G(s) = \frac{C_1}{s - P_1} + \frac{C_2}{s - P_2} + \dots + \frac{C_k}{s - P_k} \tag{3.33}$$

Nel dominio del tempo danno origine a termini del tipo $C_k e^{P_k t}$, che decadono o crescono esponenzialmente a seconda che P_k sia, rispettivamente, negativo o positivo (Figura 3.7).

- *poli reali coincidenti:*

$$G(s) = \frac{C_1}{s - P} + \frac{C_2}{(s - P)^2} + \dots + \frac{C_k}{(s - P)^k} \tag{3.34}$$

Nel dominio del tempo si ha:

$$e^{Pt} \left[C_1 + \frac{C_2}{1!} t + \frac{C_2}{2!} t^2 + \dots + \frac{C_k}{(k-1)!} t^{k-1} \right] \tag{3.35}$$

Analogamente al caso precedente si ha crescita esponenziale se il polo è positivo, decadimento esponenziale se il polo è negativo.

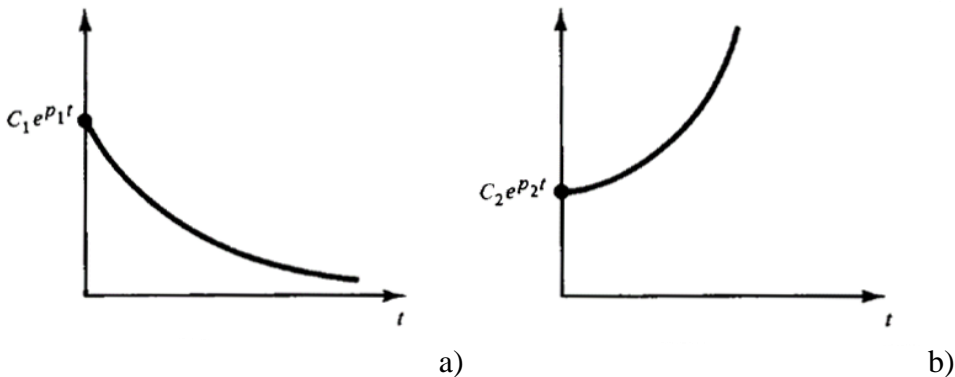


Figura 3.7. a) Decadimento esponenziale; b) crescita esponenziale (Stephanopoulos, 1984).

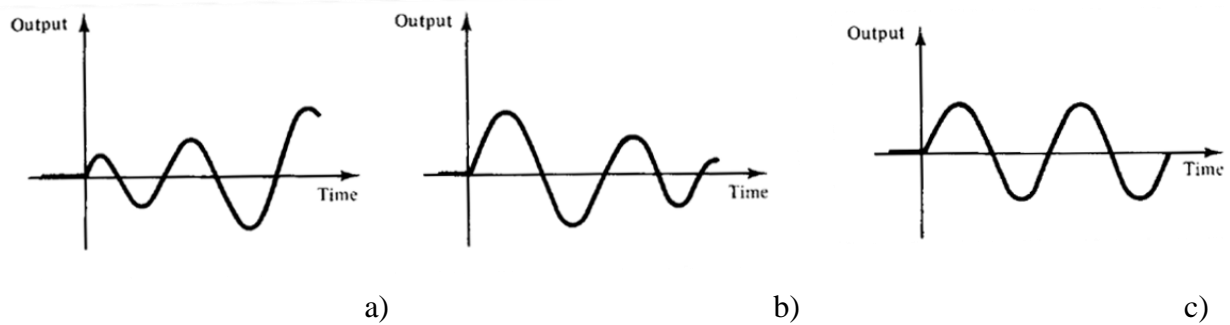


Figura 3.8. Oscillazioni con ampiezza a) crescente, b) decrescente, c) costante (Stephanopoulos, 1984).

- *poli complessi coniugati:*

$$G(s) = \frac{C_1}{s - (a + ib)} + \frac{C_2}{s - (a - ib)} \quad (3.36)$$

Nel dominio del tempo danno origine a espressioni del tipo: $e^{at} \sin(\beta t + \phi)$.

Se la parte reale dei poli è positiva si ha un'oscillazione di ampiezza crescente, se i poli hanno parte reale negativa si ha oscillazione di ampiezza smorzata mentre se i poli hanno parti reali nulle si ha un'oscillazione di ampiezza costante (Figura 3.8).

In generale si può concludere che poli reali positivi, o complessi coniugati aventi parte reale positiva, generano un allontanamento indefinito dallo stato iniziale, di conseguenza il sistema associato è *instabile*. Viceversa poli reali negativi, o complessi coniugati aventi parte reale negativa, oscillano o convergono attorno a un valore definito, di conseguenza il sistema è *stabile*.

3.4 Dinamica dei sistemi del primo ordine

Un sistema del primo ordine è un sistema il cui *output* $y(t)$ è modellato tramite un'equazione differenziale del primo ordine. Di conseguenza, nel caso di sistema lineare (o linearizzato), si avrà:

$$a_1 \frac{dy}{dt} + a_0 y = b f(t) \quad (3.37)$$

dove $f(t)$ è la variabile di *input*.

Nel caso in cui si abbia $a_0 \neq 0$ si possono definire:

$$\frac{a_1}{a_0} = \tau_p : \text{tempo caratteristico del sistema.}$$

$$\frac{b}{a_0} = K_p : \text{guadagno statico del sistema.}$$

e di conseguenza:

$$\tau_p \frac{dy}{dt} + y = K_p f(t) \quad (3.38)$$

Supponendo di considerare come condizioni iniziali $y(0) = 0$ e $f(0) = 0$ si può calcolare facilmente la funzione di trasferimento di un sistema del primo ordine:

$$G(s) = \frac{\bar{y}(s)}{\bar{f}(s)} = \frac{K_p}{\tau_p s + 1} \quad (3.39)$$

3.4.1 Risposta dinamica ad una variazione a gradino

Ipotizzando che la funzione di *input* $f(t)$ subisca al tempo $t = 0$ un incremento a gradino di ampiezza A , si avrà:

$$\bar{y}(s) = G(s) \bar{f}(s) = \frac{K_p}{\tau_p s + 1} \cdot \frac{A}{s} \quad (3.40)$$

Effettuando la trasformazione inversa si otterrà:

$$y(t) = AK_p(1 - e^{-t/\tau_p}) \quad (3.41)$$

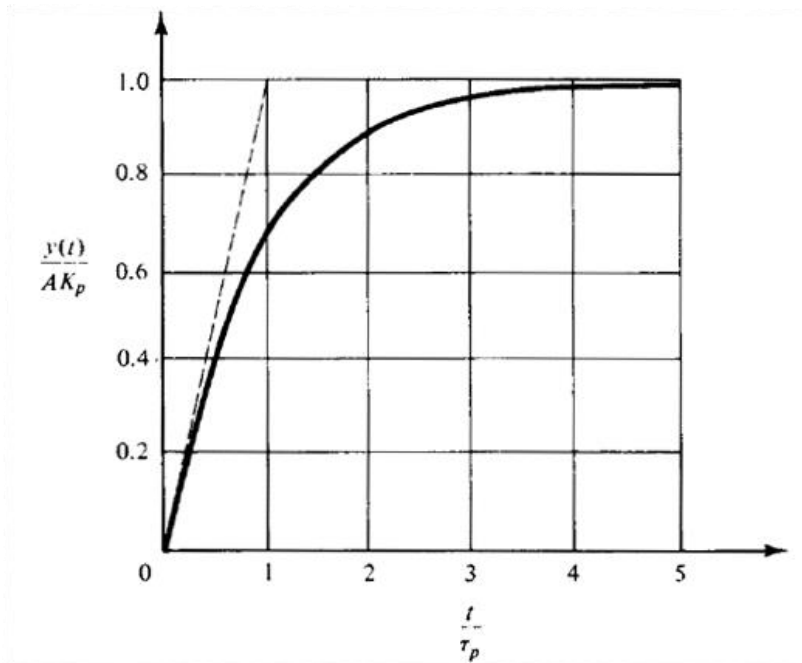


Figura 3.9. Risposta adimensionale di un sistema del primo ordine a una variazione a gradino dell'*input* (Stephanopoulos, 1984).

La Figura 3.9 mostra l'andamento nel tempo di $y(t)$. Dall'osservazione del grafico è possibile ricavare le caratteristiche salienti dei sistemi del primo ordine:

- i sistemi del primo ordine sono autoregolanti, in quanto raggiungono un nuovo stato stazionario;
- la velocità di risposta è massima negli istanti iniziali;
- il tempo caratteristico è un indice del tempo necessario al processo per stabilizzarsi a seguito di una variazione dell'*input*;
- il guadagno statico corrisponde all'incremento a transitorio esaurito per una variazione unitaria. Cioè si può scrivere:

$$\Delta(\text{output}) = K_p \Delta(\text{input}) \quad (3.42)$$

I sistemi del primo ordine sono sistemi che presentano:

- capacità di accumulare materia (ad esempio serbatoi), energia e quantità di moto per questo sono anche detti *sistemi capacitivi*;
- resistenza associata ai flussi di massa, energia e quantità di moto.

3.5 Dinamica dei sistemi del secondo ordine

Un sistema del secondo ordine è un sistema il cui *output* $y(t)$ è descritto tramite la soluzione di un'equazione differenziale del secondo ordine. Ad esempio, l'equazione seguente descrive un sistema lineare del secondo ordine:

$$a_2 \frac{d^2 y}{dt^2} + a_1 \frac{dy}{dt} + a_0 y = b f(t) \quad (3.43)$$

Definendo:

$$\sqrt{\frac{a_2}{a_0}} = \tau : \textit{periodo naturale di oscillazione / tempo caratteristico del sistema.}$$

$$\frac{a_1}{2\sqrt{a_0 a_2}} = \xi : \textit{fattore di smorzamento del sistema.}$$

$$\frac{b}{a_0} = K_p : \textit{guadagno statico del sistema.}$$

si può scrivere:

$$\tau^2 \frac{d^2 y}{dt^2} + 2\tau\xi \frac{dy}{dt} + y = K_p f(t) \quad (3.44)$$

Ipotizzando di considerare, come condizioni iniziali, $y(0) = 0$, $y'(0) = 0$ e $f(0) = 0$ ed applicando la trasformazione di Laplace si ricava facilmente la funzione di trasferimento del sistema del secondo ordine:

$$G(s) = \frac{\bar{y}(s)}{\bar{f}(s)} = \frac{K_p}{\tau^2 s^2 + 2\xi\tau s + 1} \quad (3.45)$$

I due poli della funzione di trasferimento sono dati dall'espressione:

$$P_{1,2} = -\frac{\xi}{\tau} \pm \frac{\sqrt{\xi^2 - 1}}{\tau} \quad (3.46)$$

La forma della risposta $y(t)$ dipenderà dalla natura dei due poli. Si possono distinguere tre casi:

- *caso A*: Se $\xi > 1$, due poli reali e distinti;
- *caso B*: Se $\xi = 1$, due poli reali e coincidenti;
- *caso C*: Se $\xi < 1$, due poli complessi coniugati.

3.5.1 Risposta dinamica ad una variazione a gradino

In questo caso si suppone di assegnare alla funzione $f(t)$, al tempo $t = 0$, un incremento a gradino unitario. Si calcolerà:

$$\bar{y}(s) = G(s)\bar{f}(s) = \frac{K_p}{s(\tau^2 s^2 + 2\xi\tau s + 1)} \quad (3.47)$$

A questo punto, a seconda dei valori del fattore di smorzamento, si possono identificare diverse tipologie di risposta.

3.5.1.1 Risposta sovrasmorzata: $\xi > 1$

In questo caso eseguendo la trasformazione inversa si ottiene:

$$y(t) = K_p \left\{ 1 - e^{-\xi t/\tau} \left[\cosh\left(\sqrt{\xi^2 - 1} \frac{t}{\tau}\right) + \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \sinh\left(\sqrt{\xi^2 - 1} \frac{t}{\tau}\right) \right] \right\} \quad (3.48)$$

La risposta è detta *sovrasmorzata* e osservando il grafico del suo andamento (Figura 3.10) se ne possono denotare le caratteristiche:

- il sistema è autoregolante;
- la velocità di risposta è minima negli istanti iniziali, massima in corrispondenza del flesso, che si ha per $t = \tau$;
- all'aumentare del fattore di smorzamento la risposta diviene più lenta;

- il guadagno statico corrisponde all'incremento a transitorio esaurito per una variazione unitaria.

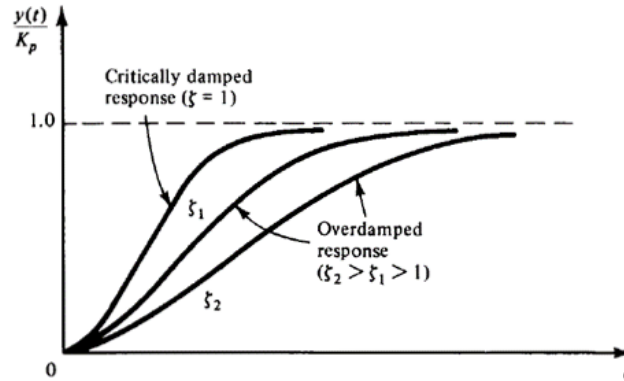


Figura 3.10. Risposte adimensionali sovrasmorzate di un sistema del secondo ordine, corrispondenti una variazione a gradino unitario dell'input (Stephanopoulos, 1984).

3.5.1.2 Risposta criticamente smorzata: $\zeta = 1$

In questo caso eseguendo la trasformazione inversa si giunge all'espressione:

$$y(t) = K_p \left[1 - \left(1 + \frac{t}{\tau} \right) e^{-t/\tau} \right] \quad (3.49)$$

La risposta è detta *criticamente smorzata* e il suo andamento è mostrato in Figura 3.10 insieme a quello della risposta sovrasmorzata.

3.5.1.3 Risposta sottosmorzata: $\zeta < 1$

La trasformazione inversa in questo caso porta a:

$$y(t) = K_p \left[1 - \frac{1}{\sqrt{1-\zeta^2}} e^{-\zeta t/\tau} \sin(\omega t + \phi) \right] \quad (3.50)$$

con: $\omega = \frac{\sqrt{1-\zeta^2}}{\tau}$

$$\phi = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{1-\zeta^2}}{\zeta} \right]$$

La risposta è detta *sottosmorzata*. In Figura 3.11 ne è riportato l'andamento al variare del fattore di smorzamento.

Le sue caratteristiche sono qui elencate:

- la risposta sottosmorzata è inizialmente più veloce delle risposte sovrasmorzate e criticamente smorzate;
- essa non solo raggiunge rapidamente il valore finale, ma lo oltrepassa e inizia a oscillare attorno ad esso con ampiezza di oscillazione via via decrescente;
- il comportamento oscillatorio diventa più pronunciato al diminuire del fattore di smorzamento.

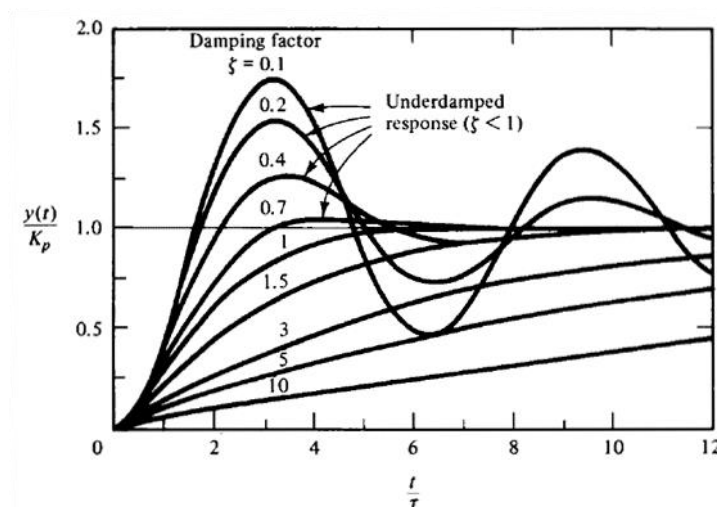


Figura 3.11. Risposte adimensionali sottosmorzate di un sistema del secondo ordine, corrispondenti a una variazione a gradino unitario dell'input (Stephanopoulos, 1984).

3.5.2 Caratteristiche della risposta sottosmorzata

Si faccia riferimento al profilo della risposta sottosmorzata mostrata in Figura 3.12: nel seguito viene riportata la terminologia che viene solitamente utilizzata per descriverla:

- *overshoot*: è il rapporto A/B , dove B è il valore della risposta a regime, mentre A è il massimo scostamento della risposta dal valore a regime. Si può ricavare con l'espressione seguente:

$$overshoot = \exp\left(\frac{-\pi\xi}{\sqrt{1-\xi^2}}\right) \quad (3.51)$$

- *decay ratio*: è il rapporto C/A , cioè il rapporto delle ampiezze di due picchi consecutivi.

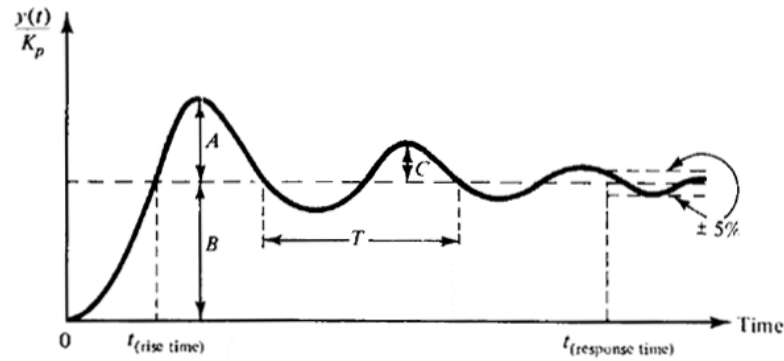


Figura 3.12. Caratteristiche della risposta sottosmorzata (Stephanopoulos, 1984).

Il *decay ratio* è calcolato come:

$$\text{decay ratio} = \exp\left(\frac{-2\pi\xi}{\sqrt{1-\xi^2}}\right) = (\text{overshoot})^2 \quad (3.52)$$

- *periodo di oscillazione:*

$$T = \frac{2\pi\tau}{\sqrt{1-\xi^2}} \quad (3.53)$$

- *tempo di risposta:* tempo necessario affinché il sistema raggiunga il suo valore a regime in modo tale per cui l'oscillazione rimanga all'interno di un intervallo pari a $\pm 5\%$ di suddetto valore;
- *rise time:* tempo necessario affinché il profilo della risposta raggiunga per la prima volta il valore a regime.

3.5.3 Tipici sistemi del secondo ordine

I sistemi del secondo ordine o di ordine superiore trovano corrispondenza in svariate situazioni fisiche, in linea di massima possono essere classificati in tre categorie:

- *processi multicapacitivi:* consistono in due o più sistemi del primo ordine in serie, tra i quali fluiscono materia o energia. I sistemi in serie possono essere: *interagenti*, quando la risposta dinamica dei sistemi a valle influenza quella dei sistemi a monte, *non interagenti* in caso contrario.

Facendo riferimento allo studio della dinamica del livello di liquido all'interno di serbatoi in serie, per un incremento a gradino della portata alimentata al primo serbatoio, per il

livello del secondo serbatoio si possono ottenere le risposte dinamiche mostrate in Figura 3.14.

Si osservi come i processi multicapacitivi presentino sempre risposta sovrasmorzata o al limite a smorzamento critico:

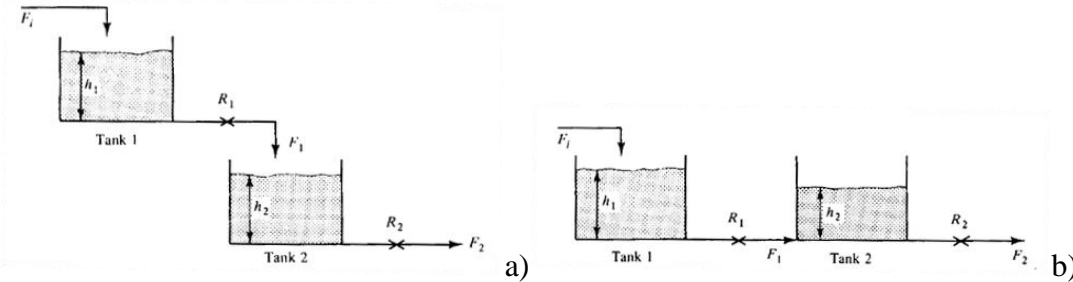


Figura 3.13. Serbatoi in serie a) non interagenti e b) interagenti (Stephanopoulos, 1984).

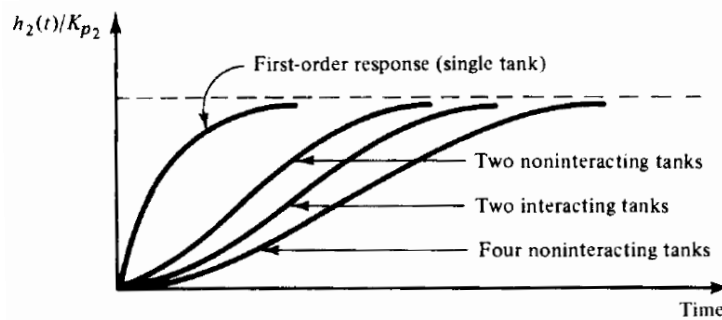


Figura 3.14. Effetto del tipo di interazione sulla risposta dinamica di sistemi in serie (Stephanopoulos, 1984).

- *sistemi puramente del secondo ordine*: sono sistemi con masse in movimento caratterizzati da inerzia, resistenza al moto, capacità di immagazzinare energia meccanica. Un esempio può essere il sistema attuatore-molla-otturatore tipico delle valvole di regolazione. In generale questi sistemi possono esibire una risposta sottosmorzata;
- *sistemi di secondo ordine per azione del controllore*: la presenza di un sistema di controllo può produrre un comportamento dinamico che modifica l'ordine del processo.

3.6 Dinamica dei sistemi di ordine superiore

I sistemi con dinamica di ordine superiore al secondo sono molto diffusi nell'ambito dei processi chimici. Quelli che si incontrano più spesso sono i seguenti: N sistemi del primo ordine in serie (interagenti e/o non interagenti), sistemi con tempo di ritardo, sistemi con risposta inversa.

3.6.1 N sistemi del primo ordine in serie

Nella sezione precedente si è osservato come due sistemi del primo ordine in serie, interagenti o non interagenti, diano origine a un sistema del secondo ordine. Estendendo la stessa procedura al caso di N sistemi capacitivi in serie, è possibile concludere che la risposta del sistema complessivo sarà di ordine N . Di conseguenza si possono evincere le seguenti conclusioni:

- *sistemi non interagenti*: la risposta presenta le caratteristiche di un sistema sovrasmorzato, aumentando il numero di capacità in serie diminuisce la velocità della risposta complessiva;
- *sistemi interagenti*: l'interazione riduce la velocità della risposta complessiva.

Di conseguenza risulta chiaro che sistemi con N capacità in serie richiederanno un sistema di controllo che sia in grado di incrementare la velocità di risposta del sistema.

Tipici esempi di processi multicapacitivi possono essere: scambiatori di calore (capacità termica del fluido caldo, capacità termica della parete, capacità termica del fluido freddo), unità di processo a stadi quali ad esempio colonne di distillazione, assorbitori etc. Infatti una generica colonna con N piatti può essere considerata come un sistema con $2N$ capacità in serie interagenti (fase liquida e fase vapore per ciascun piatto). Di conseguenza una variazione a gradino del rapporto di riflusso di una colonna di distillazione avrà un rapido effetto sulla composizione del distillato, mentre la composizione del residuo avrà una risposta molto lenta e ritardata.

3.6.2 Sistemi con tempo di ritardo

Per tutti i sistemi esaminati finora si è supposto che non vi sia alcun tempo di ritardo tra le variabili di *input* e *output* del sistema. Di conseguenza l'effetto di una variazione della variabile di *input* si manifestava istantaneamente sulla variabile di *output*. Ciò non è propriamente vero in quanto contrario all'esperienza fisica. Infatti tutti i processi sono interessati da un tempo di ritardo.

Si consideri un sistema del primo ordine con tempo di ritardo. Esso può essere inteso come l'accoppiamento dei due sistemi in serie mostrati in Figura 3.15. La funzione di trasferimento del generatore di tempo di ritardo è ottenibile applicando la (3.18).

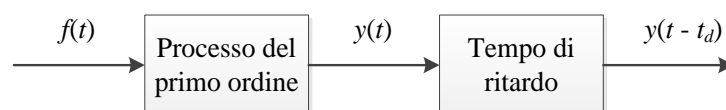


Figura 3.15. Processo con tempo di ritardo

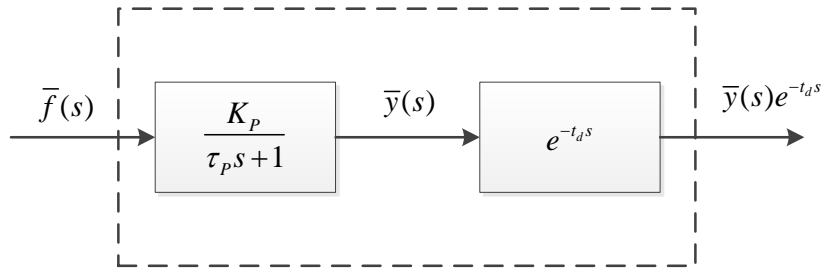


Figura 3.16. Diagramma a blocchi di un processo con tempo di ritardo.

Di conseguenza la funzione di trasferimento di un sistema del primo ordine con tempo di ritardo può essere scritta come:

$$G(s) = \frac{K_p e^{-t_d s}}{\tau_p s + 1} \tag{3.54}$$

E analogamente per un sistema del secondo ordine:

$$c(t) = K_c \varepsilon(t) + c_s \tag{3.55}$$

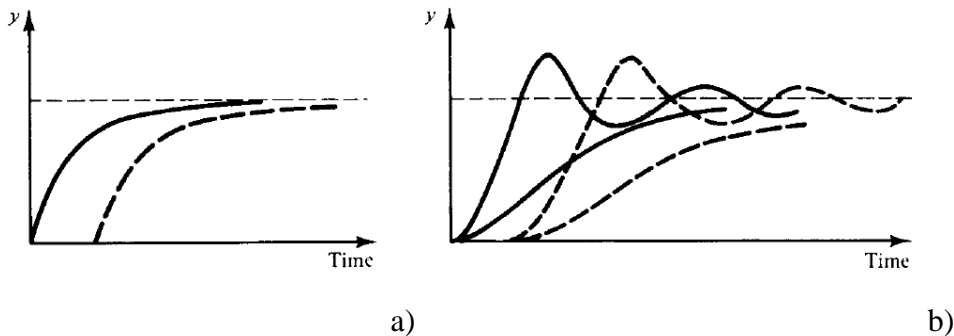


Figura 3.17. Risposta di sistemi con tempo di ritardo ad una variazione a gradino dell'input: a) sistema del primo ordine; b) sistema del secondo ordine (Stephanopoulos, 1984).

3.6.3 Sistemi con risposta inversa

Il comportamento dinamico di alcuni processi devia drasticamente da quanto visto finora. Si osservi la Figura 3.18b), essa mostra la risposta di un sistema per una variazione a gradino dell'input. Si osserva che negli istanti iniziali la risposta si muove in direzione opposta rispetto al valore raggiunto in condizioni di regime. Questo comportamento è detto *risposta inversa*.

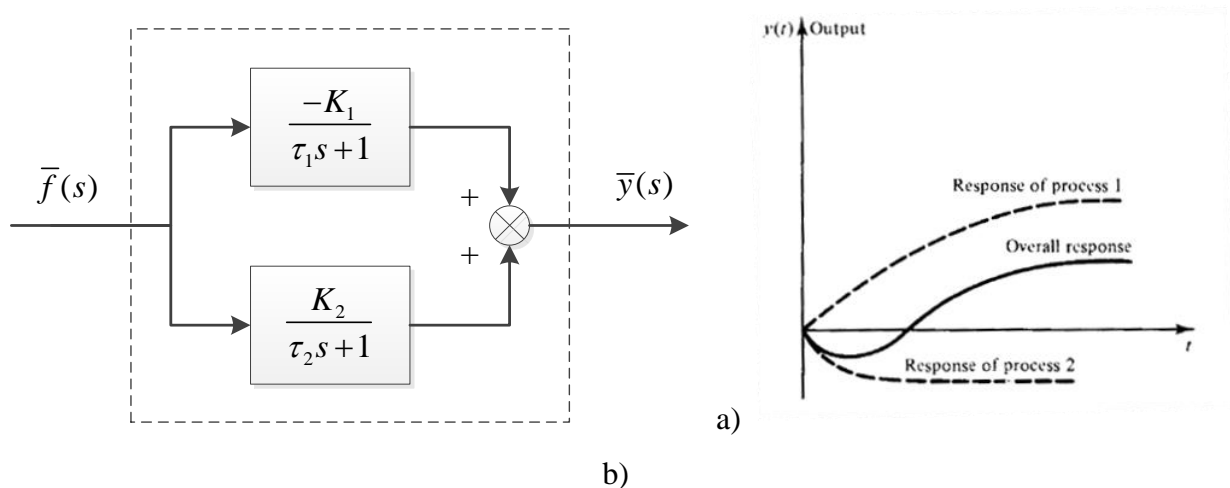


Figura 3.18. a) Diagramma a blocchi di due sistemi del primo ordine con effetti opposti; b) risposta inversa risultante (Stephanopoulos, 1984).

In generale una risposta inversa è il risultato della combinazione di due effetti opposti. I sistemi con risposta inversa sono particolarmente difficili da gestire e il loro controllo richiede attenzioni speciali.

Un tipico esempio di sistema a risposta inversa può essere il livello del liquido all'interno di un boiler: inizialmente il livello aumenta a causa della dilatazione termica e al rigonfiamento dovuto alla formazione delle bolle, dopodiché diminuisce per effetto della transizione di fase.

3.7 Introduzione al controllo in retroazione (feedback-control)

Finora si è studiato il comportamento dinamico di alcuni tipici sistemi di processo sotto influenza di cambiamenti delle variabili *input*. Senza interessarsi alla possibilità di controllare il tipo di risposta ottenuta, e di conseguenza, il comportamento del processo.

Il controllo di processo è realizzato affinché, in presenza di variazioni delle variabili di *input*, il sistema manifesti una certa risposta desiderata. Il sistema di controllo più semplice è quello del *controllo in retroazione (feedback control)*.

Si consideri il processo generale mostrato in Figura 3.19. Esso presenta un *output* y , un potenziale disturbo d , e una variabile manipolata m . Il disturbo d cambia in maniera imprevedibile: l'obiettivo del controllo è quindi quello di mantenere il valore dell'*output* y al valore desiderato.

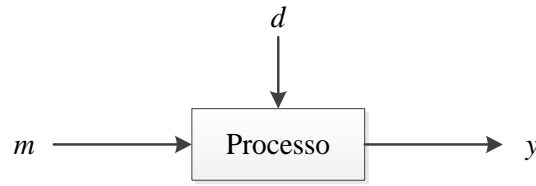


Figura 3.19. Processo generico in *open loop*.

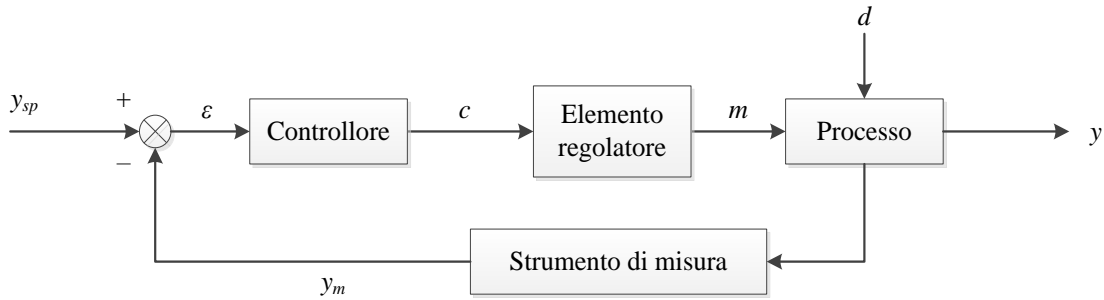


Figura 3.20. Processo generico in *closed loop*.

Il controllo in retroazione funziona attraverso i seguenti passaggi:

- misura del valore della variabile di *output* (portata, pressione, livello di liquido, temperatura, composizione) utilizzando uno strumento di misura appropriato. Il valore della misura è indicato con y_m ;
- confronto del valore misurato con il valore desiderato y_{sp} (*set-point*) dell'*output*. La differenza (*errore*) sarà: $\varepsilon = y_{sp} - y_m$;
- il valore della deviazione ε è inviato al controllore. Questo fa variare il valore della variabile manipolata m al fine di ridurre l'ampiezza dell'errore ε . Solitamente il controllore non influisce direttamente sulla variabile manipolata, ma si serve di un altro strumento (solitamente una valvola di regolazione) detto *elemento finale di controllo*.

La Figura 3.20 riassume i tre passaggi sopra descritti. Il sistema in Figura 3.19 è chiamato *open loop*, mentre il sistema controllato in retroazione in Figura 3.20 è detto *closed loop*.

Si può osservare come la variabile di ingresso al controllore sia l'errore ε e la variabile d'uscita il comando c . Si possono distinguere diverse tipologie di controllori in retrazione in base alla relazione che sussiste tra errore e comando: proporzionale, proporzionale-integrale, proporzionale-integrale derivativo.

3.7.1 Controllore proporzionale (controllore P)

L'azione del comando è proporzionale all'errore:

$$c(t) = K_c \varepsilon(t) + c_s \quad (3.56)$$

dove $K_c =$ *guadagno proporzionale del controllore* e $c_s =$ *segnale di bias* del controllore (il segnale di attuazione quando $\varepsilon = 0$). In generale il range per il guadagno proporzionale è pari a: $0.2 \leq K_c \leq 100$.

Risulta chiaro che, più è grande il valore del guadagno proporzionale, maggiore sarà la sensibilità del segnale di attuazione del controllore rispetto alle deviazioni ε .

Definendo $c'(t) = c(t) - c_s$ e considerando $c'(t) = K_c \varepsilon(t)$, risulta evidente che la funzione di trasferimento del controllore proporzionale sarà:

$$G_c(s) = K_c \quad (3.57)$$

3.7.2 Controllore proporzionale integrale (controllore PI)

La seguente equazione descrive l'azione del comando integrale:

$$c(t) = K_c \varepsilon(t) + \frac{K_c}{\tau_I} \int_0^t \varepsilon(t) dt + c_s \quad (3.58)$$

dove τ_I è la *costante di tempo integrale* in minuti. Esso, in generale, varia all'interno del range: $0.1 \leq K_c \leq 50$ min.

Si consideri una variazione a gradino dell'errore, avente ampiezza ε . La Figura 3.21 mostra la risposta dell'azione del controllore. Inizialmente la variabile di uscita del controllore vale $K_c \varepsilon$ (il contributo del termine integrale è nullo). Dopo un periodo pari a τ_I il contributo del termine integrale vale:

$$\frac{K_c}{\tau_I} \int_0^{\tau_I} \varepsilon(t) dt = \frac{K_c}{\tau_I} \varepsilon \tau_I = K_c \varepsilon \quad (3.59)$$

Ciò significa che l'azione di controllo integrale ha "ripetuto" la risposta dell'azione proporzionale. La ripetizione ha luogo ogni τ_I minuti, di conseguenza il tempo di azzeramento è il tempo richiesto dal controllore per ripetere l'azione proporzionale iniziale della variabile in uscita.

Finché esiste un errore residuo, l'azione integrale fa cambiare il segnale di uscita del controllore, di conseguenza un controllore del genere è in grado di eliminare anche gli errori piccoli.

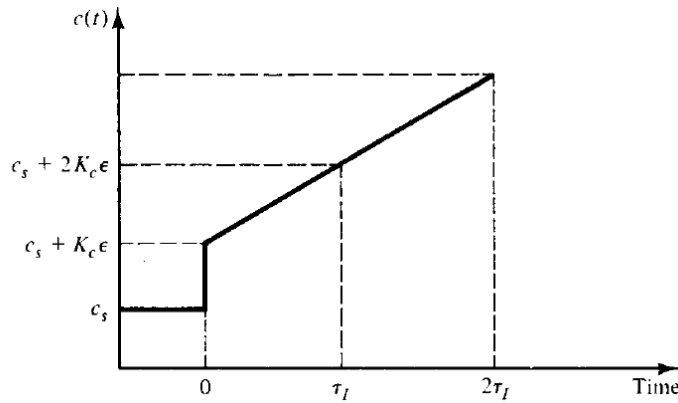


Figura 3.21. Risposta del comando di un controllore PI per una variazione a gradino dell'errore (Stephanopoulos, 1984).

Applicando la (3.22) si ricava facilmente la funzione di trasferimento del controllore proporzionale-integrale:

$$G_c(s) = K_c \left(1 + \frac{1}{\tau_I s} \right) \tag{3.60}$$

Va considerato il fatto che, finché perdura l'errore, il termine integrale provoca un continuo cambiamento del segnale di comando. Spesso gli errori non possono essere eliminati velocemente, ciò provoca il continuo incremento dell'azione di controllo fino alla sua saturazione (esempio: valvola completamente aperta/chiusa). Questa condizione è chiamata *integral windup* e richiede particolari cautele affinché venga evitata.

3.7.3 Controllore proporzionale integrale derivativo (controllore PID)

L'azione di comando del controllore proporzionale integrale è data dalla relazione:

$$c(t) = K_c \varepsilon(t) + \frac{K_c}{\tau_I} \int_0^t \varepsilon(t) dt + K_c \tau_D \frac{d\varepsilon}{dt} + c_s \tag{3.61}$$

dove τ_D è la *costante di tempo derivativo* in minuti.

Con la presenza del termine derivativo, il controllore PID è in grado di anticipare l'andamento dell'errore nell'immediato futuro e applica un'azione di controllo proporzionale all'attuale velocità di variazione dell'errore.

È necessario prestare attenzione quando si è presenza di misure molto “rumorose”, dal momento che il controllore può generare azioni di comando oscillanti e molto grandi, che possono generare instabilità.

Applicando la (3.20) si ottiene la funzione di trasferimento del controllore PID:

$$G_c(s) = K_c \left(1 + \frac{1}{\tau_I s} + \tau_D s \right) \quad (3.62)$$

3.8 Dinamica del controllo in retroazione

Il comportamento di un processo controllato da un sistema di controllo in feedback è analizzato in termini di: variazioni del disturbo (*load*) d e variazioni del valore di setpoint y_{sp} desiderato.

3.8.1 Funzioni di trasferimento di sistemi a loop chiuso

Si consideri il sistema a *loop* chiuso precedentemente mostrato in Figura 3.20. Per ciascun componente è possibile scrivere la funzione di trasferimento corrispondente:

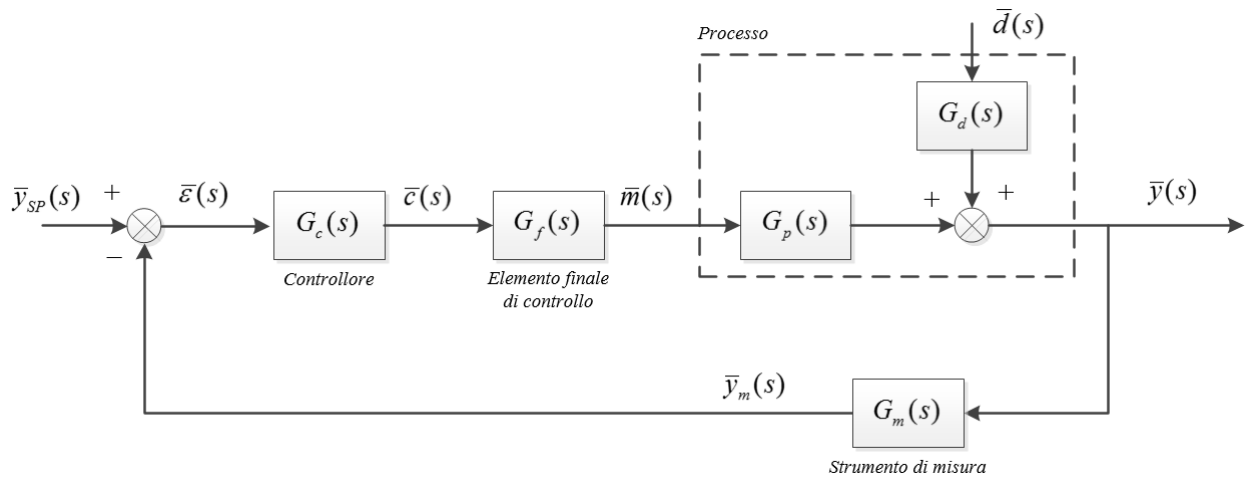


Figura 3.22. Diagramma a blocchi di un comune sistema di controllo in retroazione (Stephanopoulos, 1984).

In particolare, trascurando la dinamica delle linee di trasmissione, si avrà:

Processo:

$$\bar{y}(s) = G_p(s)\bar{m}(s) + G_d(s)\bar{d}(s) \quad (3.63)$$

Strumento di misura:

$$\bar{y}_m(s) = G_m(s)\bar{y}(s) \quad (3.64)$$

Controllore:

$$\begin{aligned} \bar{e}(s) &= \bar{y}_{sp}(s) - \bar{y}_m(s) \\ \bar{c}(s) &= G_c(s)\bar{e}(s) \end{aligned} \quad (3.65)$$

Elemento finale di controllo:

$$\bar{m}(s) = G_f(s)\bar{c}(s) \quad (3.66)$$

Sfruttando le equazioni soprastanti si può scrivere:

$$\begin{aligned} \bar{m}(s) &= G_f(s)\bar{c}(s) = G_f(s)G_c(s)\bar{e}(s) \\ &= G_f(s)G_c(s)[\bar{y}_{SP}(s) - \bar{y}_m(s)] \\ &= G_f(s)G_c(s)[\bar{y}_{SP}(s) - G_m(s)\bar{y}(s)] \end{aligned} \quad (3.67)$$

Inserendo l'ultima espressione nella (3.63) si ottiene:

$$\bar{y}(s) = G_p(s)G_f(s)G_c(s)[\bar{y}_{SP}(s) - G_m(s)\bar{y}(s)] + G_d(s)\bar{d}(s) \quad (3.68)$$

da cui è possibile esplicitare:

$$\begin{aligned} \bar{y}(s) &= \frac{G_p(s)G_f(s)G_c(s)}{1 + G_p(s)G_f(s)G_c(s)G_m(s)} \bar{y}_{SP}(s) \\ &\quad + \frac{G_d(s)}{1 + G_p(s)G_f(s)G_c(s)G_m(s)} \bar{d}(s) \end{aligned} \quad (3.69)$$

L'equazione (3.69) fornisce la risposta del sistema a *loop* chiuso. Si può osservare che essa è composta da due termini: il primo termine costituisce l'effetto di una variazione del *set-point* sull'*output*, il secondo l'effetto di una variazione del disturbo sull'*output*. Le due funzioni di trasferimento corrispondenti sono le funzioni di trasferimento del sistema a *loop* chiuso, in particolare:

$$\bar{y}(s) = G_{SP}(s)\bar{y}_{SP}(s) + G_{load}(s)\bar{d}(s) \quad (3.70)$$

Di conseguenza per ogni sistema di controllo in retroazione sarà possibile distinguere due situazioni particolari:

- *servoassistenza*: Il disturbo è nullo [ovvero $\bar{d}(s) = 0$], mentre il *set-point* subisce una variazione. Il controllo in retroazione agisce in modo da portare il valore di y vicino al valore del *set-point* y_{SP} . In questo caso:

$$\bar{y}(s) = G_{SP}(s)\bar{y}_{SP}(s) \quad (3.71)$$

- *regolazione*: Il *set-point* rimane costante [ovvero $\bar{y}_{SP}(s) = 0$], mentre si è in presenza di un disturbo. Di conseguenza:

$$\bar{y}(s) = G_{load}(s)\bar{d}(s) \quad (3.72)$$

Il controllo in retroazione cerca di eliminare l'impatto del disturbo sul sistema, mantenendo y al *set-point* desiderato.

Dall'equazione (3.69) si può dedurre facilmente come la risposta del sistema a *loop* chiuso non dipenda solamente dalla dinamica del processo, ma anche dalle dinamiche dello strumento di misura (possibili inerzie e ritardi), del controllore e dell'elemento finale di controllo (che può essere di ordine superiore al primo).

3.8.2 Effetto dell'azione di controllo proporzionale

A questo punto si esamina come varia la risposta dinamica di un processo in presenza di un dispositivo di controllo. In questa sezione si considera solamente il controllo proporzionale e il suo effetto su sistemi del primo e del secondo ordine.

Per semplicità si trascurano le dinamiche dell'elemento finale di controllo e dello strumento di misura: $G_m(s) = 1$ e $G_f(s) = 1$. Per il controllore proporzionale si ha: $G_c(s) = K_c$. Di conseguenza l'equazione (3.69) diventa:

$$\bar{y}(s) = \frac{G_p(s)K_c}{1 + G_p(s)K_c} \bar{y}_{SP}(s) + \frac{G_d(s)}{1 + G_p(s)K_c} \bar{d}(s) \quad (3.73)$$

3.8.3 Sistemi del primo ordine

Per sistemi del primo ordine del tipo:

$$\tau_p \frac{dy}{dt} + y = K_p m + K_d d \quad (3.74)$$

con $y(0) = m(0) = d(0) = 0$. Applicando la trasformazione di Laplace:

$$\bar{y}(s) = \frac{K_p}{\tau_p s + 1} \bar{m}(s) + \frac{K_d}{\tau_p s + 1} \bar{d}(s) \quad (3.75)$$

$$\bar{y}(s) = G_p(s)\bar{m}(s) + G_d(s)\bar{d}(s)$$

Sostituendo le funzioni di trasferimento nella (3.73) si ottiene:

$$\bar{y}(s) = \frac{K_p K_c}{\tau_p s + 1 + K_p K_c} \bar{y}_{SP}(s) + \frac{K_d}{\tau_p s + 1 + K_p K_c} \bar{d}(s) \quad (3.76)$$

Raccogliendo i termini in maniera opportuna si può scrivere:

$$\bar{y}(s) = \frac{K_p'}{\tau_p' s + 1} \bar{y}_{SP}(s) + \frac{K_d'}{\tau_p' s + 1} \bar{d}(s) \quad (3.77)$$

dove:

$$\begin{aligned} \tau_p' &= \frac{\tau_p}{1 + K_p K_c} \\ K_p' &= \frac{K_p K_c}{1 + K_p K_c} \\ K_d' &= \frac{K_d}{1 + K_p K_c} \end{aligned} \quad (3.78)$$

I parametri K_p' e K_d' sono i guadagni statici del sistema a *loop* chiuso. Dall'equazione (3.77) si possono trarre le seguenti conclusioni:

- per inserimento di un controllore proporzionale la risposta dinamica rimane del primo ordine rispetto a variazioni sia del *set-point* che del disturbo;
- il tempo caratteristico del sistema risulta inferiore (cioè: $\tau_p' < \tau_p$), ciò significa che la risposta del sistema a *loop* chiuso è più rapida rispetto a quella di *open loop*;
- il guadagno statico risulta diminuito.

Si analizza ulteriormente l'effetto dell'azione proporzionale considerando una variazione a gradino unitario sia per il *set-point* (servoassistenza) che per il disturbo (regolazione).

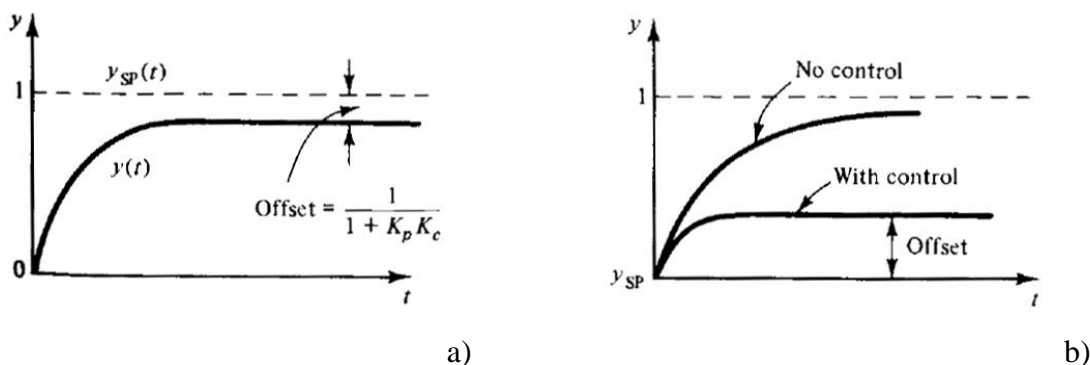


Figura 3.23. Risposte di un sistema del primo ordine con controllo P per: a) variazione a gradino del *set-point*; b) variazione a gradino del disturbo (Stephanopoulos, 1984).

Per il problema di servoassistenza si ha: $\bar{y}_{SP}(s) = 1/s$ e $\bar{d}(s) = 0$.

Di conseguenza l'equazione (3.77) restituisce:

$$\bar{y}(s) = \frac{K_p}{\tau_p s + 1} \frac{1}{s} \quad (3.79)$$

Dopo la trasformazione di Laplace inversa si ottiene:

$$y(t) = K_p (1 - e^{-t/\tau_p}) \quad (3.80)$$

La Figura 3.23a) mostra la risposta di un sistema a *loop* chiuso per una variazione a gradino unitario del *set-point*. Si osservi come il valore della risposta a regime, dopo $t \rightarrow \infty$, non raggiunge mai il valore di *set-point* desiderato. Vi è sempre una discrepanza, chiamata *offset*, che è calcolabile come:

$$\begin{aligned} \text{offset} &= (\text{nuovo valore del set-point}) - (\text{valore della risposta a regime}) \\ &= 1 - K_p = 1 - \frac{K_p K_c}{1 + K_p K_c} = \frac{1}{1 + K_p K_c} \end{aligned} \quad (3.81)$$

La presenza di un *offset* è caratteristica del controllo proporzionale. Esso diminuisce al crescere di K_c , e teoricamente: $\text{offset} \rightarrow 0$ quando $K_c \rightarrow \infty$.

Per il problema di regolazione si ha: $\bar{y}_{sp}(s) = 0$. Considerando una variazione a gradino unitario del disturbo [ovvero $\bar{d}(s) = 1/s$]. L'equazione (3.77) restituisce:

$$\bar{y}(s) = \frac{K_d}{\tau_p s + 1} \frac{1}{s} \quad (3.82)$$

Dopo la trasformazione di Laplace inversa:

$$y(t) = K_d (1 - e^{-t/\tau_p}) \quad (3.83)$$

La Figura 3.23b) mostra la risposta ad una variazione a gradino unitario del disturbo. Si osserva nuovamente che il controllo proporzionale non riesce a mantenere il valore della risposta al valore di *set-point* desiderato, ma si manifesta un *offset*:

$$\begin{aligned} \text{offset} &= (\text{set point}) - (\text{valore della risposta a regime}) \\ &= 0 - K_d = -\frac{K_d}{1 + K_p K_c} \end{aligned} \quad (3.84)$$

I vantaggi del controllo proporzionale in presenza di disturbi possono essere facilmente dedotti dalla Figura 3.23b). Sebbene non riesca a mantenere la risposta al valore di *set-point* desiderato introducendo un *offset*, il valore della risposta è mantenuto più prossimo al *set-point* rispetto al caso

in assenza di controllo. Inoltre aumentando il guadagno K_c , l'offset diminuisce e teoricamente: $offset \rightarrow 0$ quando $K_c \rightarrow \infty$.

Dal momento che lo studio del problema di regolazione è analogo a quello di servoassistenza, nelle prossime sezioni si studierà solamente quest'ultimo.

Si osservi infine che, sebbene in entrambi i casi l'offset tenda a zero quando $K_c \rightarrow \infty$, per il controllo proporzionale non vengono mai impiegati valori di K_c elevati, infatti le misurazioni sono sempre affette da "rumore" (cioè da piccole oscillazioni casuali del valore della misura attorno al suo valore medio) che risulterebbero amplificate dall'azione di comando generando instabilità.

Il controllore puramente proporzionale è impiegato in situazioni in cui non è necessario mantenere la variabile di processo a un valore desiderato, ma all'interno di un certo range. Ad esempio, il livello dei liquidi all'interno delle apparecchiature può essere controllato efficacemente con un sistema di controllo proporzionale.

3.8.4 Sistemi del secondo ordine (servoassistenza)

La funzione di trasferimento di un processo del secondo ordine è:

$$\bar{y}(s) = \frac{K_p'}{(\tau')^2 s^2 + 2\xi'\tau's + 1} \bar{y}_{SP}(s) \quad (3.85)$$

Inserendo questa espressione all'interno dell'equazione (3.73) e ricordando che per problemi di servo assistenza $\bar{d}(s) = 0$, si ottiene:

$$\bar{y}(s) = \frac{K_p'}{(\tau')^2 s^2 + 2\xi'\tau's + 1} \bar{y}_{SP}(s) \quad (3.86)$$

dove:

$$\begin{aligned} \tau' &= \frac{\tau}{\sqrt{1 + K_p K_c}} \\ \xi' &= \frac{\xi}{\sqrt{1 + K_p K_c}} \\ K_p' &= \frac{K_p K_c}{1 + K_p K_c} \end{aligned} \quad (3.87)$$

Dalle equazioni di cui sopra si può notare che la risposta di un sistema del secondo ordine, a *loop* chiuso, con controllo proporzionale, presenta le seguenti caratteristiche:

- la risposta dinamica rimane del secondo ordine;
- il guadagno statico e il tempo caratteristico del sistema diminuiscono;

- sia il periodo naturale di oscillazione che il fattore di smorzamento diminuiscono. Ciò implica che un processo sovrasmorzato, una volta associato a un controllore proporzionale con un valore adeguato di K_c può divenire sottosmorzato (oscillatorio).

Si consideri una variazione a gradino unitario del *set-point* [ovvero $\bar{y}_{sp}(s) = 1/s$]:

$$\bar{y}(s) = \frac{K_p'}{(\tau')^2 s^2 + 2\xi'\tau's + 1} \frac{1}{s} \quad (3.88)$$

A seconda del valore di ξ' la risposta avrà la forma della (3.48), della (3.49) o della (3.50). Anche in questo caso si è in presenza di un *offset* ed è possibile dimostrare che il suo valore è definito ancora tramite l'equazione (3.81). Ancora una volta: *offset* $\rightarrow 0$ quando $K_c \rightarrow \infty$.

Ampli *overshoots* sono da evitarsi in presenza di situazioni in cui la variabile di processo non può superare un valore massimo di soglia, come per la temperatura nel caso di operazioni su prodotti termolabili.

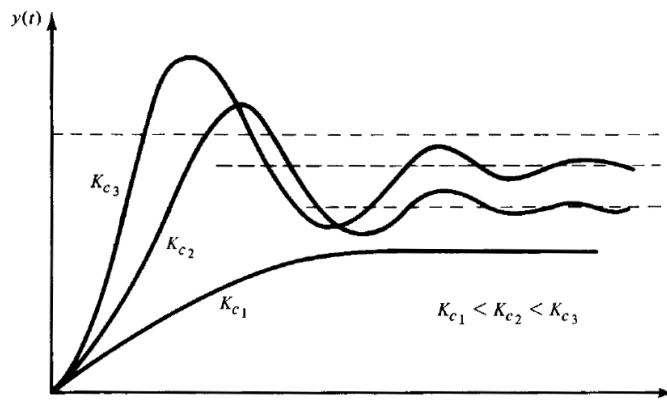


Figura 3.24. Effetto del valore del guadagno del controllore proporzionale sulla risposta dinamica di sistemi del secondo ordine a *loop*-chiuso (Stephanopoulos, 1984).

3.8.5 Effetto dell'azione di controllo integrale

In questa sezione si ripeterà un'analisi simile a quella effettuata nella sezione precedente, utilizzando un controllo integrale anziché proporzionale e limitando l'attenzione al caso di sistemi del primo ordine nel caso di un problema di servoassistenza.

Considerando:

- $G_m(s) = 1$ e $G_f(s) = 1$;
- processo del primo ordine: $G_p(s) = K_p / (\tau_p s + 1)$;

- funzione di trasferimento del controllo integrale: $G_c(s) = K_c / (\tau_I s)$;
- problema di servoassistenza: $\bar{d}(s) = 0$;

l'equazione (3.69) diventa:

$$\bar{y}(s) = \frac{1}{\tau^2 s^2 + 2\xi\tau s + 1} \bar{y}_{SP}(s) \quad (3.89)$$

dove:

$$\tau = \sqrt{\frac{\tau_I \tau_p}{K_p K_c}} \quad (3.90)$$

$$\xi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\tau_I}{\tau_p K_p K_c}}$$

Si osservano fin da subito le caratteristiche dell'azione del controllo integrale:

- l'azione integrale aumenta l'ordine della risposta dinamica del sistema, conferendole caratteristiche dinamiche completamente diverse;
- come già visto nella sezione 0, all'aumentare dell'ordine del sistema, la risposta dinamica diventa più lenta (nulla all'istante $t = 0$);
- il guadagno statico è unitario: l'azione integrale assicura precisione (*offset* = 0).

Considerando a questo punto il comportamento dinamico del sistema a *loop* chiuso per una variazione a gradino unitario del *set-point*:

$$\bar{y}(s) = \frac{1}{\tau^2 s^2 + 2\xi\tau s + 1} \frac{1}{s} \quad (3.91)$$

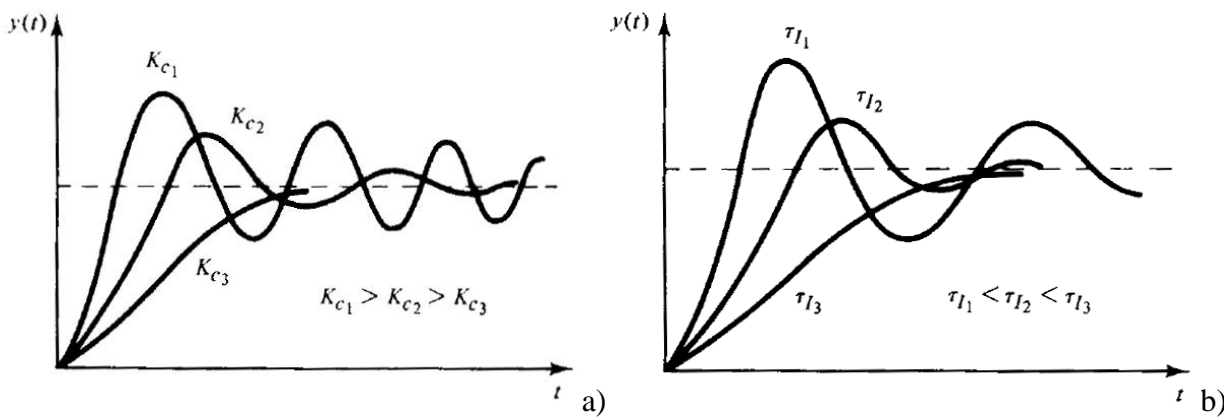


Figura 3.25. Risposta dinamica di un sistema del primo ordine con controllo puramente integrale al variare di: a) guadagno del controllore; b) costante di tempo integrale (Stephanopoulos, 1984).

La natura della risposta dipende dal valore di ζ (sovrasmorzata, criticamente smorzata o sottosmorzata). Questo, a sua volta, come si può osservare nella (3.90), dipende dai valori del guadagno del controllore K_c e della costante di tempo integrale τ_I . Di conseguenza questi valori devono essere modulati con attenzione. In particolare all'aumentare del guadagno K_c , il fattore di smorzamento diminuisce, mentre aumenta all'aumentare di τ_I . Gli effetti dei due parametri sono visibili in Figura 3.25.

3.8.6 Effetto dell'azione di controllo derivativa

Per la singola azione di controllo derivativa si ha:

$$G_c = K_c \tau_D s \quad (3.92)$$

Assumendo nuovamente, per semplicità, $G_m = G_f = 1$, la risposta dinamica di un sistema del primo ordine con controllo derivativo è data dalla relazione:

$$\bar{y}(s) = \frac{K_p K_c \tau_D s}{(\tau_p + K_p K_c \tau_D) s + 1} \bar{y}_{SP}(s) \quad (3.93)$$

dalla quale si possono ricavare le seguenti considerazioni circa gli effetti che l'azione di controllo derivativa presenta sulla risposta dinamica di un sistema a *loop* chiuso:

- l'azione di controllo derivativa non cambia l'ordine della risposta (la risposta è rimasta del primo ordine);
- risulta evidente che il tempo caratteristico effettivo è diventato $(\tau_p + K_p K_c \tau_D)$, che è maggiore di τ_p . Di conseguenza la velocità della risposta risulta inferiore rispetto a quella del sistema in *open loop*. Inoltre, all'aumentare di K_c il tempo caratteristico cresce ulteriormente e la risposta diventa sempre più lenta.

È particolarmente utile esaminare l'effetto dell'azione di controllo derivativa su un sistema del secondo ordine. Assumendo che si ottenga:

$$\bar{y}(s) = \frac{K_p K_c \tau_D s}{\tau^2 s^2 + (2\zeta\tau + K_p K_c \tau_D) s + 1} \bar{y}_{SP}(s) \quad (3.94)$$

si possono trarre le seguenti conclusioni:

- il periodo naturale di oscillazione rimane il medesimo;
- il nuovo fattore di smorzamento si ricava dall'equazione $2\zeta'\tau = (2\zeta\tau + K_p K_c \tau_D)$. Risulta evidente che è $\zeta' > \zeta$. Di conseguenza la risposta risulta maggiormente smorzata e il fattore di smorzamento aumenta all'aumentare di K_c o di τ_D . Questa caratteristica conferisce maggiore robustezza al sistema in *loop* chiuso.

In definitiva la riduzione della velocità e l'aumento dello smorzamento dimostrano che l'azione di controllo derivativo conferisce un comportamento robusto al processo in *loop* chiuso.

3.8.7 Effetto combinato delle azioni di controllo

Sebbene il controllo puramente proporzionale possa essere utilizzato da solo, questo non è quasi mai possibile per le azioni di controllo integrale o derivativa.

Tuttavia, i controllori proporzionale-interale (PI) e proporzionale-integrale-derivativo (PID) sono le soluzioni principalmente adottate.

3.8.7.1 Effetto del controllo PI

La combinazione delle azioni di controllo proporzionale e integrale provoca i seguenti effetti sulla risposta del sistema a *loop* chiuso:

- l'ordine della risposta aumenta (effetto dell'azione integrale);
- assenza di *offset* (effetto dell'azione integrale);
- al crescere di K_c la risposta diventa più rapida (effetto sia dell'azione proporzionale che dell'azione integrale), e più oscillatoria rispetto a variazioni del *set-point* (effetto dell'azione integrale). Elevati valori di K_c possono provocare una risposta molto sensitiva e instaurare instabilità;
- al diminuire di τ_I , la risposta diventa più veloce, ma meno smorzata (effetto dell'azione integrale).

3.8.7.2 Effetto del controllo PID

La combinazione delle tre azioni di controllo genera una risposta che, in generale, presenta le stesse caratteristiche qualitative di quella risultate dal controllo PI. Verranno ora illustrati i benefici introdotti dall'azione di controllo derivativa.

Si è potuto constatare come la presenza del controllo integrale rallenti la risposta del processo. Per rimediare a ciò si potrebbe pensare di incrementare il guadagno K_c del controllore. Tuttavia ciò può generare oscillazioni che renderebbero il sistema instabile. L'introduzione dell'azione di controllo derivativa apporta un effetto stabilizzante al sistema.

Di conseguenza si potranno ottenere risposte accettabilmente veloci selezionando un valore appropriato di K_c , mantenendo piccoli al tempo stesso i valori dell'*overshoot* e del *decay ratio*.

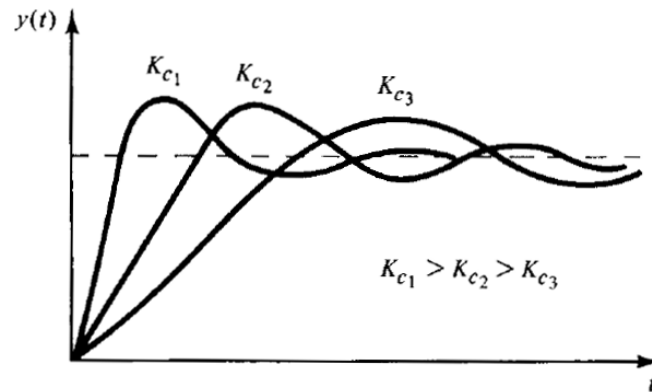


Figura 3.26. Effetto del guadagno del controllore sulla risposta dinamica di un sistema controllato tramite controllore PID (Stephanopoulos, 1984).

In Figura 3.26 si può osservare come, per effetto dell'azione derivativa, aumentando il guadagno, si generino risposte più rapide senza modificare lo smorzamento. Questo è vero per valori di K_c che rimangono all'interno dei range di stabilità del sistema. Inoltre il controllo PID è sconsigliato nei casi in cui la misura è affetta da "rumore": le oscillazioni della misure comportano ripetute variazioni del segno della derivata e l'azione di controllo può generare instabilità.

3.9 Design dei sistemi di controllo in retroazione

In questa sezione si affronteranno due questioni critiche: la scelta qualitativa del tipo di sistema di controllo (P, PI o PID) da impiegare per un determinato processo e il *tuning*, ovvero la scelta quantitativa dei parametri di controllo (K_c , τ_I , τ_D) che permettono di ottenere la risposta "ottimale".

3.9.1 Scelta del tipo di controllo in retroazione

A seguito di quanto illustrato nelle sezioni precedenti, è possibile selezionare il tipo di controllore in retroazione (P, PI, o PID) più appropriato tramite semplici considerazioni qualitative. Il sistema di controllo PID risulta il maggiormente performante, poichè, avendo tre parametri manipolabili, offre maggiore flessibilità di controllo. Tuttavia, al contempo, introduce maggiore difficoltà in termini di *tuning* dal momento che sarà necessario identificare più parametri. Al fine di bilanciare la qualità della risposta desiderata e la difficoltà del *tuning* si possono adottare le seguenti regole per la scelta del tipo di controllore da installare (Stephanopoulos, 1984):

- *se possibile, utilizzare un controllore puramente proporzionale.* Il semplice controllore P può essere adottato se a valori moderati di K_c si ottengono *offset* tollerabili. Di conseguenza può essere impiegato per il controllo di livello (liquido) e di pressione (gas);

- *se il semplice controllore P non è accettabile, utilizzare un controllore PI.* Un controllore PI dovrebbe essere utilizzato quando il solo controllore proporzionale non riesce a fornire *offsets* piccoli e/o accettabili. Il controllo PI viene spesso utilizzato per il controllo di portata. Infatti la risposta di un sistema in termini di portata è piuttosto veloce, di conseguenza la velocità di risposta del sistema a *loop* chiuso rimane accettabile anche a seguito del rallentamento introdotto con l'azione integrale;
- *utilizzare un controllore PID per aumentare la velocità di risposta e mantenere la robustezza.* Il controllore PI elimina l'*offset*, ma riduce la velocità di risposta del *loop* chiuso (ciò è critico per sistemi multicapacitivi, già di per sé molto lenti). In questo caso, l'aggiunta del termine derivativo, con il suo effetto stabilizzante, permette di assegnare alti valori di K_c generando risposte rapide e prive di ampie oscillazioni. Di conseguenza il controllo PID è raccomandato per i controlli di temperatura e di composizione per cui si è in presenza di sistemi multicapacitivi lenti.

3.9.2 Scelta dei parametri di controllo

Il problema della scelta dei parametri più appropriati per il controllore è noto come *tuning* del controllore. A tal fine si possono utilizzare diversi criteri e ciascuno di essi permette di ottimizzare determinati aspetti della risposta, come ad esempio: mantenere l'errore massimo più piccolo possibile, ottenere tempi di risposta brevi, minimizzare l'integrale dell'errore dall'istante zero al tempo di funzionamento a regime, etc.

3.9.2.1 Criteri discreti

I criteri discreti sono criteri puntuali tramite i quali, nota la funzione di trasferimento del processo a *loop* chiuso, si assegna un valore tollerabile ad una specifica caratteristica della risposta dinamica e si calcolano i parametri di controllo corrispondenti. A seconda del tipo di caratteristica fissata si distinguono in:

- *criteri stazionari.* Ottimizzano solamente il comportamento a regime della risposta. Ad esempio, nel caso del controllo puramente proporzionale di un sistema del primo ordine, è possibile fissare un valore di *offset* accettabile e determinare con la (3.81) il valore minimo accettabile di K_c ;
- *criteri dinamici.* Ottimizzano determinate caratteristiche della risposta in transitorio. Le più frequenti sono: l'*overshoot*, il *decay ratio* (in genere fissato a 1/4), il periodo di

oscillazione, il tempo di risposta, il *rise time* etc. Nel caso, ad esempio, del controllore PID sarà necessario assegnare tre caratteristiche, che diano luogo a tre equazioni linearmente indipendenti da risolvere in K_c , τ_I e τ_D .

3.9.2.2 Criteri integrali

Una volta noto il modello dinamico del processo, questo può essere utilizzato per la formulazione di un'altra tipologia di criterio di *tuning*. A differenza dei criteri discreti, che utilizzano solamente caratteristiche isolate della risposta dinamica, questo tipo di criteri sono basati sull'intera risposta del sistema a *loop* chiuso. I più tipicamente utilizzati sono:

- *integrale dell'errore al quadrato – Integral of the Square Error (ISE):*

$$\text{ISE} = \int_0^{\infty} \varepsilon^2(t) dt \quad (3.95)$$

- *integrale del valore assoluto dell'errore – Integral of the Absolute Error (IAE):*

$$\text{IAE} = \int_0^{\infty} |\varepsilon(t)| dt \quad (3.96)$$

- *integrale del valore assoluto dell'errore pesato nel tempo – Integral of the Time-Weighted Absolute Error (ITAE):*

$$\text{ITAE} = \int_0^{\infty} t |\varepsilon(t)| dt \quad (3.97)$$

Il problema di *tuning* del controllore può essere ridotto alla determinazione dei parametri (K_c , τ_I e τ_D) che minimizzano il valore dell'ISE, IAE o ITAE del processo. La scelta del criterio da adottare dipende dalle caratteristiche del sistema che si desidera controllare. Di seguito sono riportate alcune linee guida:

- se si desidera sopprimere fortemente grandi errori, l'ISE è meglio dell'IAE perché il valore dell'errore è pesato due volte;
- per la soppressione di errori piccoli, l'IAE è meglio dell'ISE perché il quadrato di valori inferiori ad 1 è un numero ancora più piccolo;
- per sopprimere errori che persistono per lunghi periodi di tempo, il criterio ITAE è il meglio performante perché la presenza del termine t amplifica l'effetto di errori, seppur piccoli, ma protratti nel tempo.

3.9.2.3 Criteri semiempirici: il criterio di Cohen-Coon

I criteri semiempirici vengono applicati quando non è noto il modello dinamico del sistema. In questa sezione verrà illustrato il più famoso metodo di *tuning*, noto come metodo della *process reaction curve*, sviluppato da Cohen e Coon (Stephanopoulos, 1984).

Si consideri un processo il cui controllore funzioni in manuale e si supponga di imporre una variazione a gradino di ampiezza A al comando c . Diagrammando l'andamento della variabile di *output* nel tempo si ottiene la curva di $y_m(t)$ detta *process reaction curve*. La funzione di trasferimento che sussiste tra $y_m(t)$ e c è la seguente:

$$G_{PRC}(s) = \frac{\bar{y}_m(s)}{\bar{c}(s)} = G_f(s)G_p(s)G_m(s) \quad (3.98)$$

Questa equazione mostra come la *process reaction curve* non sia affetta solamente dalla dinamica del processo principale, ma anche dalle dinamiche dello strumento di misura e dell'elemento finale di controllo.

Cohen e Coon hanno osservato che la risposta della maggior parte delle unità di processo, nei confronti di una variazione a gradino come quella descritta sopra, ha un andamento a sigmoide, e può essere adeguatamente approssimata dalla risposta di un sistema del primo ordine con tempo di ritardo (la curva tratteggiata in Figura 3.27b):

$$G_{PRC}(s) = \frac{\bar{y}_m(s)}{\bar{c}(s)} \approx \frac{Ke^{-t_d s}}{\tau s + 1} \quad (3.99)$$

Essa presenta tre parametri: il guadagno statico K , il tempo di ritardo t_d e il tempo caratteristico τ .

Una volta diagrammata la *process reaction curve* i tre parametri vengono stimati come segue:

$$\begin{aligned} K &= \frac{\text{output}(a \text{ stazionario})}{\text{input}(a \text{ stazionario})} = \frac{B}{A} \\ \tau &= \frac{\text{output}(a \text{ stazionario})}{\text{pendenza della PRC nel punto di inflessione}} = \frac{B}{S} \\ t_d &= \text{tempo richiesto affinché il sistema inizi a rispondere} \end{aligned} \quad (3.100)$$

Calcolati i tre parametri soprastanti, Cohen e Coon hanno derivato le espressioni per i parametri di controllo “ottimali” imponendo variazioni dei disturbi e utilizzando i criteri del *one-quarter decay ratio*, del *minimum offset* e del *minimum ISE*.

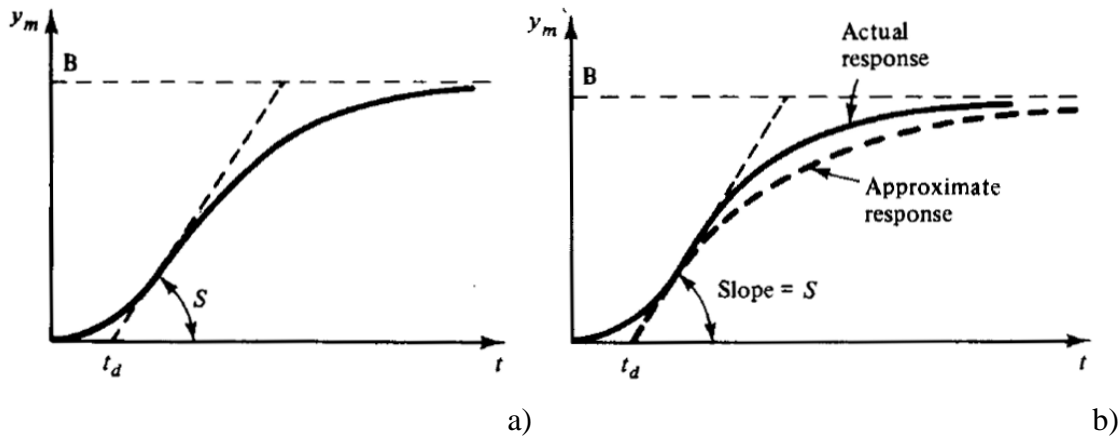


Figura 3.27. a) Process reaction curve; b) approssimazione ad essa relativa tramite sistema del primo ordine con tempo di ritardo (Stephanopoulos, 1984).

I risultati delle analisi di Cohen e Coon sono qui riportati:

- controllore proporzionale (P):

$$K_c = \frac{1}{K} \frac{\tau}{t_d} \left(1 + \frac{t_d}{3\tau} \right) \quad (3.101)$$

- controllore proporzionale-integrale (PI):

$$K_c = \frac{1}{K} \frac{\tau}{t_d} \left(0.9 + \frac{t_d}{12\tau} \right) \quad (3.102)$$

$$\tau_I = t_d \frac{30 + 3t_d / \tau}{9 + 20t_d / \tau}$$

- controllore proporzionale-integrale-derivativo (PID):

$$K_c = \frac{1}{K} \frac{\tau}{t_d} \left(\frac{4}{3} + \frac{t_d}{4\tau} \right) \quad (3.103)$$

$$\tau_I = t_d \frac{32 + 6t_d / \tau}{13 + 8t_d / \tau}$$

$$\tau_D = t_d \frac{4}{11 + 2t_d / \tau}$$

Questo criterio, come illustrato nel Capitolo IV, è stato preso parzialmente in considerazione per effettuare il *tuning* del controllore che regola la temperatura di solidificazione della CO₂.

3.10 Il controllo in anteazione (feedforward-control)

I *loops* di controllo in retroazione non sono in grado di raggiungere il cosiddetto “controllo perfetto”, che implica il mantenimento dell’*output* del processo al suo esatto valore di *set-point*, con continuità nel tempo e per tutti gli scenari di regolazione e di servoassistenza. Il motivo è semplice:

il controllore in retroazione reagisce solamente in seguito all'identificazione di una deviazione rispetto al *set-point* desiderato.

A differenza dei sistemi in retroazione, la configurazione di controllo in anteazione misura direttamente i disturbi e porta l'azione di controllore ad eliminare il loro futuro impatto sull'*output* del processo. Ciò comporta, a livello teorico, il potenziale raggiungimento del controllo perfetto.

3.10.1 Logica del controllo in anteazione

Si consideri il processo illustrato in Figura 3.28a), come precedentemente illustrato l'*output* del processo può essere scritto come:

$$\bar{y}(s) = G_p(s)\bar{m}(s) + G_d(s)\bar{d}(s) \quad (3.104)$$

Sia $\bar{y}_{SP}(s)$ il valore di *set-point* desiderato per l'*output* $\bar{y}(s)$. Supponendo di vincolare il valore dell'*output* a quello del *set-point*, si ottiene:

$$\bar{y}_{SP}(s) = G_p(s)\bar{m}(s) + G_d(s)\bar{d}(s) \quad (3.105)$$

La (3.105) può essere risolta in $\bar{m}(s)$, ottenendo il valore che la variabile manipolata deve assumere per mantenere $y(s) = \bar{y}_{SP}(s)$ in presenza di disturbi o variazioni del *set-point*:

$$\bar{m}(s) = \left[\frac{1}{G_d(s)} \bar{y}_{SP}(s) - \bar{d}(s) \right] \frac{G_d(s)}{G_p(s)} \quad (3.106)$$

L'equazione (3.106) determina la configurazione del controllo in anteazione, mostrata in Figura 3.28b). Inoltre all'interno di essa sono definite due funzioni di trasferimento, che definiscono i parametri del meccanismo di controllo in anteazione:

$$G_c(s) = \frac{G_d(s)}{G_p(s)} = \text{funzione di trasferimento del controllore in anteazione} \quad (3.107)$$

$$G_{SP}(s) = \frac{1}{G_d(s)} = \text{funzione di trasferimento dell'elemento del set-point} \quad (3.108)$$

Da queste risulta evidente che la strategia del controllo in anteazione dipende fortemente dalla conoscenza del modello del processo, ovvero dalla conoscenza delle funzioni di trasferimento G_d e G_p . In sostanza il controllo perfetto richiede che il modello del processo rispecchi esattamente la realtà, il che è impossibile dal punto di vista pratico.

Inoltre, poiché la misura non viene effettuata sulla variabile controllata, è necessario conoscere misurare tutti i possibili disturbi e modellarne gli effetti: nel caso in cui uno di essi venisse a mancare, la logica di controllo sarebbe vana.

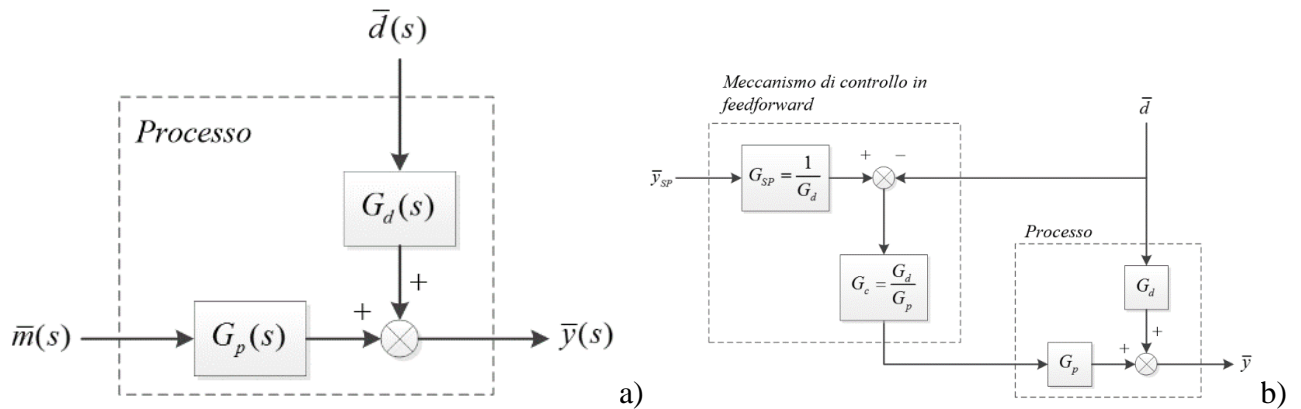


Figura 3.28. a) Diagramma a blocchi di un processo generico; b) diagramma a blocchi del *loop* di controllo in anteazione.

In aggiunta a ciò, nella realtà, la funzione di trasferimento del processo non è costante nel tempo, ma varia in associazione a fenomeni quali lo sporcamento delle apparecchiature, disattivazione dei catalizzatori, etc. Di conseguenza, al fine di garantire le migliori performance possibili, i parametri dei controllori, G_d e G_p , devono essere periodicamente aggiornati.

Per quanto riguarda il processo di separazione analizzato in questo lavoro di tesi, l'ottenimento delle funzioni di trasferimento G_d e G_p , risulta essere molto oneroso, di conseguenza la logica del classico controllo in anteazione viene abbandonata. Tuttavia, nel Capitolo IV si prenderà comunque in considerazione una sorta di controllo in anteazione, nell'ambito della selezione della miglior strategia di controllo da implementare per regolare lo scostamento rispetto alle condizioni di solidificazione della CO_2 .

Capitolo IV

Il processo

All'interno di questo capitolo viene descritto il processo di trattamento sviluppato dal Politecnico di Milano (Pellegrini, 2013) per la rimozione di composti acidi, in particolare della CO₂, da gas naturale. Esso è costituito da due colonne di distillazione criogeniche, operanti a pressioni differenti. In particolare la colonna di *stripping* (dotata di ribollitore) opera ad alta pressione, mentre la colonna di assorbimento (dotata di condensatore) lavora a bassa pressione. Ciò consente la purificazione del gas naturale evitando il problema di solidificazione della CO₂, tipico dei processi criogenici.

In merito a ciò, vengono illustrati lo schema di processo dell'impianto in questione e le sue condizioni di funzionamento. Esso è stato analizzato grazie all'ausilio del simulatore Aspen HYSYS® eseguito in modalità classica *steady-state*, i cui risultati vengono descritti all'interno di questa sezione. Inoltre, sono state effettuate considerazioni sulla geometria delle varie apparecchiature, già esistente perché ricavata da studi precedenti (Politecnico di Milano e Tecnimont, 2013) e della sua importanza ai fini della simulazione dinamica. Infine viene riportata una descrizione dettagliata del diagramma P&I del processo con particolare attenzione alle logiche di controllo proposte.

contattato con la corrente liquida ricircolata dalla colonna di bassa pressione, previo pompaggio. Ciò consente di separare come prodotto di fondo una corrente ricca in CO₂ e disponibile ad alta pressione, che si presta ad applicazioni quali l'iniezione all'interno di idonei giacimenti esauriti per far aumentare il recupero di olio. In condizioni di alta pressione, come discusso nel primo capitolo in riferimento ai dati di Holmes et al. (1982), la formazione di CO₂ solida risulta sfavorita, data la maggiore solubilità del composto in miscela. Se, tuttavia, la separazione fosse condotta in una sola colonna di distillazione operante ad alta pressione, non si riuscirebbe ad ottenere una corrente di metano sufficientemente pura e a garantire un riflusso liquido, a causa del raggiungimento di condizioni supercritiche per il metano. Per questo motivo è stato pensato uno schema di processo che prevedesse l'uso di due colonne operanti a due pressioni differenti.

Il vapore di testa della colonna inferiore (corrente 316), avente un contenuto di CO₂ che varia tra il 6 e 7%, viene suddiviso in due correnti (317 e 318). La corrente 318 viene alimentata sul fondo della colonna di bassa pressione (C-302), previa espansione. Quest'ultima, tuttavia, non è esente da problemi: il salto di pressione è accompagnato, infatti, dalla possibile formazione di goccioline di liquido per effetto Joule-Thomson. Queste avrebbero elevato tenore di CO₂ che, a causa della ridotta solubilità a pressione inferiore, potrebbe dar luogo alla formazione di ghiaccio secco, comportando l'occlusione della valvola di espansione o il malfunzionamento della colonna di bassa pressione. Per non incorrere in questo problema, si è pensato di introdurre un riscaldamento intermedio a mezzo dello scambiatore di calore E-303, che, oltre a riscaldare la corrente 318, permette il preraffreddamento della portata di alimentazione all'impianto. Alla corrente viene quindi fornito calore in modo tale che, in uscita dalla valvola di espansione, presenti una temperatura sufficientemente superiore a quella di rugiada. La corrente 317, invece viene raffreddata e completamente condensata in un cooler (E-302), in modo tale che rimanga liquida anche all'uscita dalla valvola di espansione. In seguito, essa viene alimentata sul ventiquattresimo piatto della colonna di bassa pressione. La liquefazione di parte dei vapori di testa della colonna di alta pressione permette di ridurre significativamente il *duty* richiesto al condensatore della colonna di bassa pressione, riducendone il rapporto di riflusso e, di conseguenza, la sezione.

La colonna di bassa pressione (C-302) possiede 30 piatti ed equivale al tronco di arricchimento di una classica colonna di distillazione. La sua pressione di testa è pari a 40.0 bar ed è dotata di un condensatore parziale, che garantisce il riflusso in colonna. In assenza del ribollitore, la fase vapore necessaria al contattamento è quella proveniente dalla colonna di alta pressione (318). La colonna C-302 è adibita al completamento della separazione, fino ad ottenere una corrente gassosa di testa contenente prevalentemente metano. Essa si trova a bassa temperatura e viene impiegata, all'interno

dello scambiatore *E-305*, per il preraffreddamento della corrente di alimentazione all'impianto. La corrente di coda, invece, costituisce il riflusso liquido della colonna di alta pressione, alla quale viene ricircolata previo pompaggio.

Il fondo della colonna *C-302*, in condizioni di bassa pressione e con una concentrazione di CO_2 in fase liquida relativamente elevata, risulta essere la sezione dell'impianto più interessata al rischio di formazione di ghiaccio secco. Si rende quindi necessario specificare il contenuto di CO_2 della corrente di coda della colonna *C-302*, in modo da tutelarsi contro la sua possibile solidificazione.

4.1.2 Simulazione del processo in Aspen HYSYS®

Il processo è stato simulato utilizzando il simulatore Aspen HYSYS®, in modalità *steady-state* classica, la quale consente di effettuare studi di ottimizzazione e valutarne le performance. Il *flowsheet* che si ottiene una volta inserite le correnti e le varie apparecchiature è riportato in Figura 4.2.

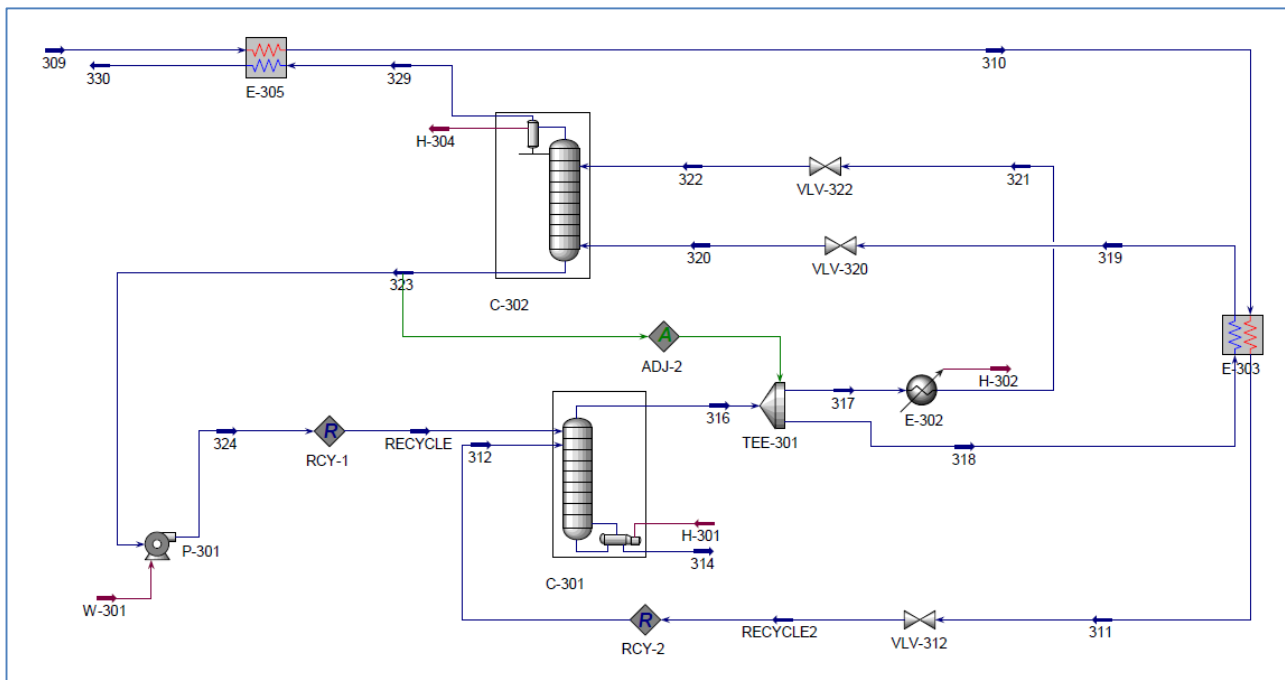


Figura 4.2. Flowsheet del processo in Aspen HYSYS®.

È stato utilizzato il pacchetto termodinamico SRK con i parametri di default del simulatore. I dati di *input* inseriti per saturare i gradi di libertà del sistema derivano da studi precedenti (Politecnico di Milano e Tecnimont, 2013) in cui essi sono stati ricavati basandosi su un appropriato dimensionamento delle apparecchiature e sulla scelta di condizioni operative che permettessero di

evitare la formazione dell'azeotropo CO₂-etano e il raggiungimento di condizioni di solidificazione della CO₂. Tutte le specifiche assegnate alle correnti e alle apparecchiature sono riportate in Appendice, nella Tabella A.1.

La composizione dei gas in alimentazione è costituita da 7 componenti: metano, CO₂, azoto, etano, H₂S, propano e n-butano ed è stata determinata tramite studi di Maire Tecnimont S.p.A.

Per tenere conto del fatto che, nella realtà, non si raggiungono condizioni di equilibrio, a tutti i piatti delle colonne è stata assegnata un'efficienza del 50%.

L'alimentazione liquida della colonna C-302 viene imposta al suo punto di bolla, mentre si fissa la temperatura dell'alimentazione vapore alla stessa colonna in modo tale che si mantenga con un margine di 5 °C al di sopra della temperatura di rugiada.

Il rapporto di *splitting* delle due correnti 317 e 318 costituisce un grado di libertà importante per il processo perché permette di cautelarsi contro il rischio di congelamento della CO₂. Il fondo della colonna C-302 è la zona a bassa pressione dell'impianto in cui si ha concentrazione di anidride carbonica relativamente elevata. All'aumentare della portata di vapore (corrente 318), aumenta lo *stripping* del metano, il componente più leggero, di conseguenza la concentrazione di CO₂ in fase liquida aumenta, e con essa la temperatura di congelamento. Invece, all'aumentare della portata di liquido (corrente 317), aumenta la diluizione della CO₂ in fase liquida, riducendo la temperatura di congelamento.

Poiché la colonna C-302 non può funzionare senza un'alimentazione vapore, in quanto necessaria al contattamento, un buon compromesso si può raggiungere imponendo che la temperatura sul fondo della colonna di bassa pressione mantenga un margine di 5 °C al di sopra della temperatura di congelamento. In queste condizioni la concentrazione di CO₂ in fase liquida è pari a circa l'8% molare. Per compiere ciò si imposta un "Adjust" che modifica il rapporto di *splitting* finché la frazione molare di anidride carbonica della corrente 323 non sia pari all'8%.

4.1.3 Verifica dell'assenza di congelamento nel cooler E-302

Poiché i vapori di testa della colonna C-301 sono molto ricchi in metano e si trovano ad alta pressione, quando questi escono dal cooler E-302 in fase liquida sono ancora lontani dalle condizioni di solidificazione della CO₂. Tuttavia, questa considerazione non è valida a priori per il fluido in transizione di fase all'interno del cooler E-302. Una volta raggiunte le condizioni di rugiada le prime goccioline di liquido che si formano all'interno dello scambiatore sono molto ricche in CO₂, il composto più pesante, e possono costituire nuclei di cristallizzazione per la formazione di ghiaccio

secco, che occluderebbe i tubi dello scambiatore. Per verificare che ciò non avvenga è stata considerata, all'interno di Aspen HYSYS®, una corrente di composizione e pressione pari a quelle della corrente 321, uscente dallo scambiatore E-302. Sono stati tracciati i profili della temperatura effettiva e della temperatura di congelamento, calcolata con l'utility "CO₂ Freeze Out", della fase liquida di questa corrente al variare del suo rapporto di vaporizzazione. L'assegnazione di un valore di pressione pari a quello della corrente uscente, inferiore rispetto a quello della corrente entrante e quindi più critico rispetto alla solidificazione, consente di effettuare un'analisi più conservativa. I risultati ottenuti sono diagrammati in Figura 4.3.

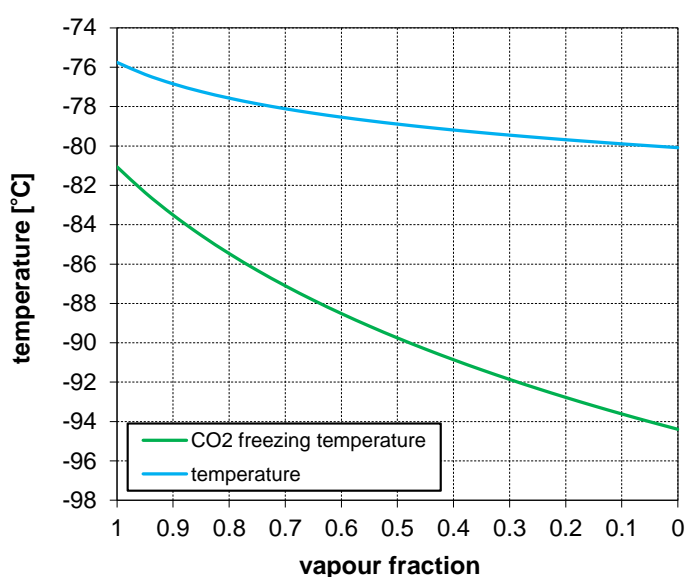


Figura 4.3. Profili di temperatura e di temperatura di congelamento della fase liquida all'interno del cooler E-302, alla pressione di 45.3 bar, al variare del titolo in vapore.

Si osservi che la prima goccia di liquido, che si forma in corrispondenza di un titolo in vapore pari a 1, presenta un margine di 5 °C superiore alla temperatura di congelamento. Tale margine cresce al diminuire del rapporto di vaporizzazione, perché aumentano la condensazione del metano e il suo effetto sulla diluizione della CO₂. L'assenza di congelamento è quindi verificata anche all'interno dello scambiatore E-302.

4.1.4 I prodotti

I risultati ottenuti riguardo a portate e composizioni delle correnti uscenti dall'impianto sono riportati in Appendice, in Tabella A.2.

La purezza in metano della corrente di distillato è limitata in piccola percentuale dalla presenza di azoto incondensabile. Il recupero in metano è praticamente completo e pari al 99.99%.

La corrente di coda è ricca in anidride carbonica e acido solfidrico. Inoltre contiene tracce di etano, propano e butano. Essa si trova ad alta pressione e può essere iniettata all'interno di giacimenti esauriti, pressurizzandoli nuovamente e permettendo a quantità di idrocarburi, altrimenti non recuperabili, di risalire in superficie. Diversamente, si può essere interessati alla separazione degli idrocarburi leggeri dall'anidride carbonica. Questo frazionamento, tuttavia, non è sempre semplice da portare a compimento, vista la tendenza di alcune miscele di idrocarburi e gas acidi a formare azeotropi. I metodi più comunemente utilizzati per la separazione di miscele azeotropiche sono: la *pressure swing distillation*, che consiste nell'utilizzare una seconda colonna di distillazione operante ad una pressione differente dalla prima, in modo tale da "spostare" la composizione dell'azeotropo, la distillazione estrattiva, che consiste nell'introduzione di un agente (detto *entrainer*) che influenza la volatilità di uno dei due componenti della miscela o la distillazione azeotropica, nel caso in cui il componente aggiunto formi un azeotropo con un altro componente della miscela.

4.2 Le dimensioni delle apparecchiature

Ai fini della simulazione dinamica del processo riveste particolare importanza l'assegnazione delle dimensioni di tutte le apparecchiature, in particolare per il calcolo degli *holdup* da parte del simulatore. I dati sulle dimensioni vengono assegnati all'interno dell'ambiente di lavoro del simulatore Aspen HYSYS®, nella sezione "*Rating*" di ciascuna apparecchiatura. Studi precedenti (Politecnico di Milano e Tecnimont, 2013) hanno permesso di ottenere i dimensionamenti ottimali ed i disegni raffiguranti la geometria delle apparecchiature. Questi sono riportati in Appendice (Figure A.1-A.8, Tabelle A.3-A.8).

È importante sottolineare il fatto che venga assegnata una quota rispetto al livello del suolo per l'accumulatore di riflusso e per il fondo della colonna di bassa pressione. Ciò permette che vi siano battenti di liquido sufficienti ad evitare che le pompe entrino in condizioni di cavitazione.

Nei termini di questa trattazione la lunghezza e le dimensioni delle condotte non sono state considerate.

4.3 Il diagramma P&I

Lo schema P&I (*Piping and Instrumentation*), anche denominato *schema di marcia*, rappresenta tutte le linee di collegamento tra le apparecchiature e tutti gli strumenti di un impianto al fine di consentire:

- lo sviluppo dell'ingegneria di dettaglio;
- l'analisi di operabilità dell'impianto dal punto di vista della sicurezza;
- la determinazione delle modalità di avviamento, conduzione e fermata dell'impianto.

Nello schema P&I sono riportate in particolare:

- tutte le apparecchiature e le macchine dell'impianto;
- tutte le linee di processo (comprese quelle secondarie, di avviamento, svuotamento, sfiato, etc.);
- le utilizzazioni dei fluidi di servizio complete degli organi di intercettazione, controllo e regolazione legati al processo;
- la strumentazione completa relativa alle apparecchiature e alle linee
- ogni altro elemento di *piping* installato sulle linee e sulle apparecchiature come passaggi visivi, filtri, compressori di dilatazione, riduzioni, attacchi di servizio, etc.;
- le installazioni tipiche sulle linee e sugli apparecchi per sfiati, spurghi, attacchi per la campionatura, prese di pressione, prese di temperatura, *by-pass* per saracinesche e gruppi di scarico della condensa;
- le indicazioni di eventuali limiti di fornitura.

Per quanto riguarda la strumentazione, le catene strumentali riportano in particolare:

- il tipo di organi di strozzamento (flangia tarata, tubo venturi, etc.);
- gli strumenti da montare in linea (misuratori di portata ad area variabile, contatori, etc.);
- l'ubicazione degli strumenti (in campo, in sala quadri);
- il tipo di visualizzazione della misura (indicazione e/o registrazione);
- il tipo di intervento dei sistemi di allarme e/o blocco (massimo/minimo);
- l'allacciamento a calcolatore, a circuiti di blocco, a sistemi sequenziali;
- la posizione che devono assumere le valvole servoazionate in mancanza di alimentazione (aperta o *Fail Open* = FO, chiusa o *Fail Closed* = FC, bloccata o *Fail Locked* = FL);
- il corredo meccanico degli strumenti in linea e delle valvole servoazionate (volantino di comando manuale, valvole manuali di intercettazione o *by-pass*, etc.);

- le modalità di scarico dei campioni analizzati (convogliato a un collettore, all'atmosfera);
- i collegamenti software.

4.3.1 Il diagramma P&I del processo e logica di controllo proposta

Il diagramma P&I del processo è stato tracciato da Politecnico di Milano e Tecnimont, ed è riportato in Appendice, in Figura A.9.

In riferimento a tale diagramma lo schema di controllo proposto prevede quanto segue:

- l'alimentazione (corrente 309) è inviata all'impianto in regolazione di portata. L'anello di regolazione è costituito da un controllore di portata con registratore associato ($FC+FR$) disposto in sala controllo, che riceve un segnale di misura e genera un segnale di regolazione inviato alla valvola.

La valvola di regolazione è dotata di un corredo meccanico standard costituito da due valvole di intercettazione con valvola di spurgo e da una linea di *by-pass* sulla quale è disposta una valvola a globo. Questa configurazione consente la manutenzione o la sostituzione della valvola di regolazione della portata senza interrompere l'alimentazione all'impianto;

A monte del *loop* di controllo di portata sono posizionati indicatori di temperatura e pressione ed una valvola per fermata di emergenza ($ESDV = Emergency Shutdown Valve$).

- la corrente di alimentazione attraversa gli scambiatori $E-305$ ed $E-303$ e viene inviata alla colonna $C-301$ in regolazione di pressione. Il controllore di pressione della corrente entrante nella colonna è posto in sala quadri ed accoppiato al controllo della pressione in testa alla colonna. Nell'accoppiamento dei due anelli di regolazione il controllo della pressione della corrente entrante è asservito al controllo della pressione in testa alla colonna.

Anche in questo caso un sistema di valvole di intercettazione con spurgo e linea di *by-pass* consente la manutenzione della valvola di regolazione.

A valle del controllo di pressione è posto un indicatore di temperatura;

- il livello del liquido sul fondo della colonna $C-301$ è regolato intervenendo sulla portata di liquido prelevata dal fondo della colonna stessa. Il segnale è inviato ad un indicatore di livello LI posto in campo e ad un controllore di livello LC posto in sala quadri. La valvola di regolazione è dotata di un corredo analogo ai precedenti. Essa è preceduta da un indicatore di temperatura TI , da una valvola per fermata di emergenza $ESDV$ e da un

trasmettitore di portata *FT* che utilizza come elemento primario di misura una flangia tarata e che invia il segnale ad un indicatore di portata *FI*. A valle della valvola di regolazione sono posti indicatori di temperatura, pressione e portata;

- la regolazione della temperatura di coda in colonna di alta pressione è realizzata grazie ad un apposito controllore *TC*, disposto in sala quadri, che interviene sulla portata di fluido riscaldante (una miscela di acqua e glicol) alimentato al ribollitore *E-301*;
- sulla colonna *C-301* sono predisposti indicatori di temperatura e pressione;
- in testa alla colonna di alta pressione sono posizionati un indicatore di temperatura ed un controllore di pressione che agisce su una valvola di regolazione posta sulla linea dei vapori di testa della colonna. A valle di essa è posta una valvola per fermata di emergenza *ESDV*. Come illustrato in precedenza, questo controllore invia un segnale anche al controllore della pressione della corrente entrante nella colonna.

Inoltre è previsto un sistema di valvole di sicurezza, che convogliano gli scarichi gassosi ad un collettore;

- la logica di controllo proposta per evitare il congelamento prevede la misura della temperatura del liquido di coda della colonna di bassa pressione *C-302* e della portata dei vapori di testa della colonna di alta pressione. I due segnali sono inviati ad un modulo di calcolo *TY* connesso ad un controllore di portata *FC*, la cui valvola di regolazione è posta sulla linea dell'alimentazione vapore della colonna *C-302*. In sostanza questa valvola regola il rapporto di *splitting* dei vapori della colonna di alta pressione;
- la temperatura del vapore alimentato alla colonna di bassa pressione è controllata agendo sulla valvola di regolazione posta sulla linea di *by-pass* dello scambiatore *E-303*. Il controllore riceve anche un segnale riguardo alla pressione in testa alla colonna *C-302*;
- la temperatura del liquido alimentato alla colonna di bassa pressione è controllata agendo regolando la portata di fluido refrigerante (etilene) inviata al *cooler* *E-302*. Il controllore riceve anche un segnale riguardo alla pressione in testa alla colonna *C-302*. Il *cooler* prevede un sistema di valvole di sicurezza per evitare l'accumulo di eventuali gas incondensabili, che sono inviati al collettore;
- entrambe le alimentazioni della colonna *C-302* sono inviate ad essa in controllo di pressione. Le valvole di regolazione sono dotate del solito corredo (valvole di *by-pass* e spurgo);
- il livello di liquido sul fondo della colonna *C-302* è regolato intervenendo sulla portata della corrente liquida prelevata dal fondo della colonna stessa e ricircolata alla colonna

C-301. Il segnale è inviato ad un indicatore di livello *LI* posto in campo e ad un controllore di livello *LC* posto in sala quadri. Per evitare che la sua perdita di carico provochi condizioni di cavitazione all'interno della pompa *P-301A*, la valvola di regolazione è posta a valle di quest'ultima;

- sulla colonna *C-302* sono predisposti indicatori di temperatura e pressione;
- in testa alla colonna di bassa pressione sono posizionati indicatori di temperatura e di pressione. Inoltre è previsto un sistema di valvole di sicurezza, che convogliano gli scarichi gassosi al collettore;
- il valore del livello nell'accumulatore di riflusso è riportato su di un indicatore *LI* posto in campo. Inoltre esso viene regolato tramite un controllore *LC* che agisce sulla portata di fluido refrigerante (etilene) inviata al condensatore;
- anche l'accumulatore di riflusso è dotato di un sistema di valvole di sfioro che scaricano i gas al collettore. La sua pressione è regolata agendo sulla portata di metano prelevata dall'impianto. La valvola di regolazione è disposta in uscita dallo scambiatore *E-305* ed è anch'essa dotata del corredo di intercettazione e *by-pass*. A valle di essa sono presenti indicatori di pressione, temperatura e portata;
- il controllore della portata di riflusso liquido prelevato dall'accumulatore è asservito al controllo della temperatura in testa alla colonna di bassa pressione perché riceve anche la misura di quest'ultima. Sulla linea del riflusso liquido a monte della pompa *P-302A* è posta una valvola *ESDV* per la fermata di emergenza;
- sulle correnti di mandata delle pompe *P-301A/B* e *P-302A/B* sono disposti gli indicatori di pressione *PI*, montati localmente, e le valvole di non ritorno. Inoltre sulle linee di aspirazione e di mandata sono presenti valvole di intercettazione per consentire l'uso della pompa di riserva quando necessario e per spurgare le linee di aspirazione e di mandata. In mandata sono previste anche delle linee di rimando alle apparecchiature.

Contro il pericolo di cavitazione viene assicurato un battente idrostatico (4 metri di elevazione sia per la colonna di bassa pressione che per l'accumulatore di riflusso).

Lo schema P&I descritto costituisce il fondamento su cui si è basata la configurazione della simulazione dinamica.

Capitolo V

La simulazione dinamica

In questa sezione viene descritto il funzionamento del simulatore dinamico Aspen HYSYS® Dynamics, con particolare attenzione rivolta al modello dinamico e al metodo numerico di integrazione di equazioni differenziali da esso adottati. Inoltre, vengono illustrati nel dettaglio gli aggiustamenti apportati alla simulazione *steady-state*, descritta nel capitolo precedente, al fine di evitare l'insorgere di problemi di calcolo ed aggirare i *bug* del simulatore dinamico. Il simulatore dinamico viene avviato partendo dalla simulazione in *steady-state*: a seguito di una fase oscillatoria iniziale necessaria per l'adattamento dei profili di pressione alle equazioni del modello dinamico, è possibile ottenere una simulazione del processo in condizioni di regime stazionario. Questa è la base per le analisi dinamiche effettuate nei capitoli seguenti. Inoltre, basandosi su valori di primo tentativo "consigliati", si determinano i valori dei parametri di controllo che permettono di evitare l'insorgere di condizioni di instabilità. Infine viene descritta la logica di controllo da implementare per impedire la solidificazione della CO₂, illustrando nel dettaglio le considerazioni effettuate per la scelta della miglior configurazione e il criterio utilizzato per il *tuning* del controllore.

5.1 Il simulatore dinamico Aspen HYSYS® Dynamics V8.0

Come precedentemente descritto nel Capitolo III, la modellazione della dinamica di un processo è fondamentale per la sua progettazione e per la sua conduzione. Attraverso la simulazione dinamica è possibile effettuare:

- l'ottimizzazione del processo;
- la selezione della miglior logica di controllo;
- le valutazioni di sicurezza;
- le transizioni tra condizioni operative differenti;
- le condizioni di *startup* o di *shutdown* (lo *shutdown* non viene analizzato in questa trattazione).

Aspen HYSYS® Dynamics V8.0 permette agli utenti di convertire le simulazioni *steady state* in simulazioni dinamiche. La modalità dinamica è interamente eseguibile dal classico ambiente di lavoro di Aspen HYSYS® e utilizza gli stessi dati di *input* e gli stessi pacchetti termodinamici.

Tuttavia le equazioni del modello dinamico sono leggermente differenti, poiché tengono conto delle variazioni nel tempo. I bilanci materiali, energetici e di composizione, includono un termine aggiuntivo di “accumulo” che consiste in una derivata rispetto al tempo: si ottiene un sistema di equazioni differenziali non lineari, per le quali non esiste alcun metodo di risoluzione analitica.

Viene quindi adottata l'integrazione numerica, determinando il comportamento del processo in intervalli di tempo (*time steps*) distinti. Più piccolo è il passo di integrazione, più la soluzione calcolata si avvicina alla soluzione analitica. Tuttavia, l'elevata precisione ottenibile utilizzando *time steps* piccoli, è in contrasto con i lunghi tempi di calcolo richiesti. Un buon compromesso è raggiungibile utilizzando il passo di integrazione più grande possibile, che consenta il mantenimento di un grado di accuratezza accettabile senza raggiungere condizioni di instabilità.

Si ricordi che, in generale, sebbene i risultati forniti dalla simulazione siano rispettosi del modello da essa adottato, è compito dell'utilizzatore verificare, sulla base delle sue conoscenze e della sua esperienza, che questi siano sensati e consistenti con la realtà fisica del processo in esame.

5.1.1 Il modello matematico

La maggior parte dei sistemi tipici dell'ingegneria chimica presentano gradienti di concentrazione o di temperatura nelle tre dimensioni dello spazio (x , y e z) e nel tempo. Se si volesse modellare matematicamente un sistema di questo tipo, si otterrebbe un sistema di equazioni differenziali alle

derivate parziali o PDEs (*Partial Differential Equations*). In tal modo si otterrebbe un *modello a parametri distribuiti*.

Ignorando i gradienti nelle tre dimensioni dello spazio (x , y e z), si ottiene un *modello a parametri concentrati (lumped model)*, in cui tutte le proprietà fisiche sono assunte uniformi nello spazio e in cui si considerano solamente i gradienti nel tempo. Questa semplificazione permette di descrivere il processo utilizzando un sistema di equazioni differenziali ordinarie o ODEs (*Ordinary Differential Equations*), che è molto meno rigoroso di un sistema di PDEs, ma che permette una considerevole riduzione dei tempi di calcolo. Per la maggior parte dei problemi, i modelli a parametri concentrati forniscono soluzioni che approssimano ragionevolmente quelle dei modelli a parametri distribuiti.

Aspen HYSYS[®] utilizza modelli a parametri concentrati per tutte le operazioni unitarie in esso disponibili. Di conseguenza, si ipotizza che all'interno di ciascuna fase di ogni singolo stadio di equilibrio non vi siano gradienti di temperatura e di composizione.

5.1.2 Le equazioni di bilancio

Le equazioni di bilancio costituiscono la base, non solo della modellazione all'interno del simulatore Aspen HYSYS[®], ma di tutti i problemi riguardanti l'ingegneria chimica. I bilanci materiali, di composizione e di energia sono gli stessi utilizzati dal modello *steady state*, a eccezione del termine di accumulo che tiene conto delle variazioni nel tempo.

5.1.2.1 Bilancio di materia

La conservazione della massa è garantita dall'equazione generale:

$$\text{Velocità di accumulo di massa} = \text{flusso di massa entrante} - \text{flusso di massa uscente} \quad (5.1)$$

In riferimento al semplice serbatoio perfettamente miscelato, già considerato nel Capitolo II (Figura 2.2), il bilancio di massa può essere scritto come segue

$$\frac{d(\rho_o V)}{dt} = F_i \rho_i - F_o \rho_o \quad (5.2)$$

dove F_i = portata di alimentazione entrante nel serbatoio, ρ_i = densità dell'alimentazione, F_o = portata di prodotto uscente dal serbatoio, ρ_o = densità del prodotto, V = volume del fluido contenuto nel serbatoio.

L'equazione (5.2) è una semplificazione dell'equazione più rigorosa utilizzata all'interno di Aspen HYSYS® che considera anche altri fenomeni come la vaporizzazione, le reazioni, le variazioni di densità, etc.

5.1.2.2 Bilancio di componente

Il bilancio materiale per un singolo componente j può essere scritto come segue:

$$\begin{aligned} \text{Velocità di accumulo di energia} &= \text{flusso di energia entrante} - \\ &\text{flusso di energia uscente} + \text{calore fornito al sistema} + \\ &\text{calore generato dalla reazione} - \text{lavoro compiuto dal sistema} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Il flusso entrante o uscente dal sistema può essere di tipo convettivo (*bulk flow*) o molecolare (diffusivo). Mentre i flussi convettivi costituiscono la maggior parte dei flussi entranti o uscenti da un sistema, i flussi diffusivi diventano significativi solo in presenza di elevate superfici interfacciali specifiche tra le fasi.

Considerando nuovamente il caso del serbatoio perfettamente miscelato si ha:

$$\frac{d(C_{jo}V)}{dt} = F_i C_{ji} - F_o C_{jo} + R_j V \quad (5.4)$$

dove C_{ji} = concentrazione di j nella corrente in entrata, C_{jo} = concentrazione di j nella corrente in uscita, R_j = velocità di generazione di j .

Per un sistema con NC componenti si avranno NC bilanci di componente. Tuttavia, il bilancio di massa globale e i bilanci di componente non sono tra di loro linearmente indipendenti. Di conseguenza se si considera il bilancio globale, si scrivono $NC - 1$ bilanci di componente.

5.1.2.3 Bilancio di energia

Il bilancio energetico è scritto come segue:

$$\frac{d}{dt}[(u + k + \phi)V] = F_i \rho_i (u_i + k_i + \phi_i) - F_o \rho_o (u_o + k_o + \phi_o) + Q + Q_r - (w + F_o P_o - F_i P_i) \quad (5.5)$$

dove u = energia interna, k = energia cinetica, ϕ = energia potenziale, V = volume del fluido, w = lavoro compiuto dal sistema, P_o = pressione del reattore, P_i = pressione dell'alimentazione, Q = calore fornito al sistema, Q_r = calore generato dalla reazione.

Il flusso di energia può sussistere sia per conduzione che per convezione. Il calore fornito al sistema può essere di tipo conduttivo o radiativo.

Per un generico reattore CSTR con rimozione di calore, l'equazione generale del bilancio diventa:

$$\frac{d}{dt}[(u+k+\phi)V] = F_i\rho_i(u_i+k_i+\phi_i) - F_o\rho_o(u_o+k_o+\phi_o) + Q + Q_r - (w + F_oP_o - F_iP_i) \quad (5.6)$$

5.1.3 Metodo di soluzione

Integrando l'equazione differenziale: $dY/dt = f(Y)$ tra il tempo t_n e il tempo t_{n+1} si ottiene:

$$Y_{n+1} = Y_n + \int_{t_n}^{t_{n+1}} f(Y)dt \quad (5.7)$$

Aspen HYSYS[®] risolve le equazioni differenziali ordinarie utilizzando il metodo di Eulero implicito. Esso consiste semplicemente nell'approssimazione del termine Y_{n+1} tramite il metodo dei rettangoli. In termini grafici (Figura 5.1), ciò consiste nel tracciare un segmento orizzontale di lunghezza h (il passo di integrazione), che va dal tempo t_n al tempo t_{n+1} sul diagramma $f(Y)-t$. L'area che si trova al di sotto del grafico della funzione è approssimata dal rettangolo di lunghezza h e altezza $f_{n+1}(Y_{n+1})$, si può quindi scrivere:

$$Y_{n+1} = Y_n + hf_{n+1}(Y_{n+1}) \quad (5.8)$$

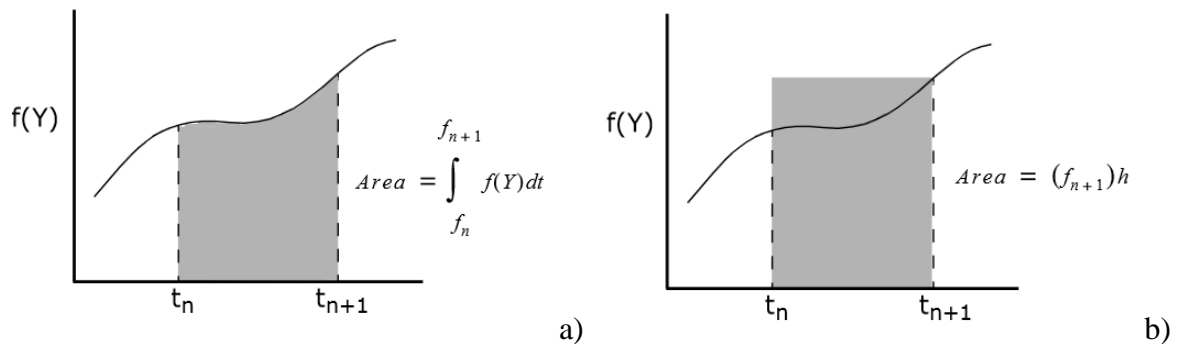


Figura 5.1. a) Integrazione esatta; b) metodo dei rettangoli (Eulero implicito).

Il metodo di Eulero implicito è in grado di gestire bene i sistemi *stiff*, cioè sistemi per i quali certi metodi di integrazione possono diventare numericamente instabili, a meno che non si scelga un passo di integrazione estremamente piccolo. È un metodo implicito perché la funzione viene valutata al tempo t_{n+1} . I parametri di integrazione, come ad esempio il passo di integrazione, possono essere specificati nella sezione “*Integrator*” dal menu di Aspen HYSYS[®]. Il passo di integrazione può essere manipolato al fine di incrementare la velocità di calcolo o la stabilità del sistema.

Per la simulazione del processo in questione è stato necessario assegnare un passo di integrazione piuttosto piccolo: 0.01 secondi. Questo è stato fatto per evitare la comparsa di messaggi di errore del

tipo: “*Minimum tray residence time is smaller than 4 times the column integration step size*” che comporterebbe l’ottenimento di risultati non attendibili. Di conseguenza i tempi di calcolo richiesti si sono rivelati relativamente lunghi (un’ora di tempo simulato è pari a circa mezz’ora di tempo reale).

5.1.4 Strategia di integrazione

In Aspen HYSYS® Dynamics i calcoli vengono eseguiti con frequenze differenti per la risoluzione dei bilanci di:

- volume (pressione-flusso);
- energia;
- composizione.

I calcoli relativi a queste grandezze non vengono risolti simultaneamente ad ogni passo di integrazione, poiché ciò sarebbe molto dispendioso a livello computazionale. Il compromesso che si raggiunge è la soluzione dei bilanci con frequenze differenti: le equazioni di pressione-flusso sono risolte ad ogni passo di integrazione, i bilanci energetici sono risolti ogni 2 passi di integrazione, mentre i bilanci di composizione sono risolti ogni 10 passi di integrazione. I bilanci di composizione sono risolti meno frequentemente degli altri perché essa, all’interno di un *holdup*, tende a cambiare in maniera molto più graduale rispetto alla pressione, alle portate o alla temperatura (Aspen HYSYS® Dynamic Modeling Guide, 2011).

5.2 Il processo: dalla simulazione steady state alla modalità dinamica

Il punto di partenza per ogni simulazione dinamica in Aspen HYSYS® è la classica simulazione in modalità *steady state*. Questa contiene tutti i dati di *input* basilari del sistema: componenti, operazioni unitarie, pacchetto termodinamico, etc. Partendo dalla simulazione del processo in *steady state* descritta nel Capitolo IV, sono state introdotte una serie di modifiche necessarie ad una modellazione adeguata e al funzionamento corretto dell’integratore.

5.2.1 Il “Dynamics Assistant”

Il “*Dynamics Assistant*” è un *tool* del simulatore che permette la visualizzazione degli aggiustamenti che è necessario effettuare per la corretta esecuzione del programma e suggerisce eventuali cambiamenti da adottare. Esso fornisce delle linee guida, e non è in grado di rimediare a tutti gli eventuali problemi del simulatore. Buona parte di essi dovranno essere risolti o aggirati

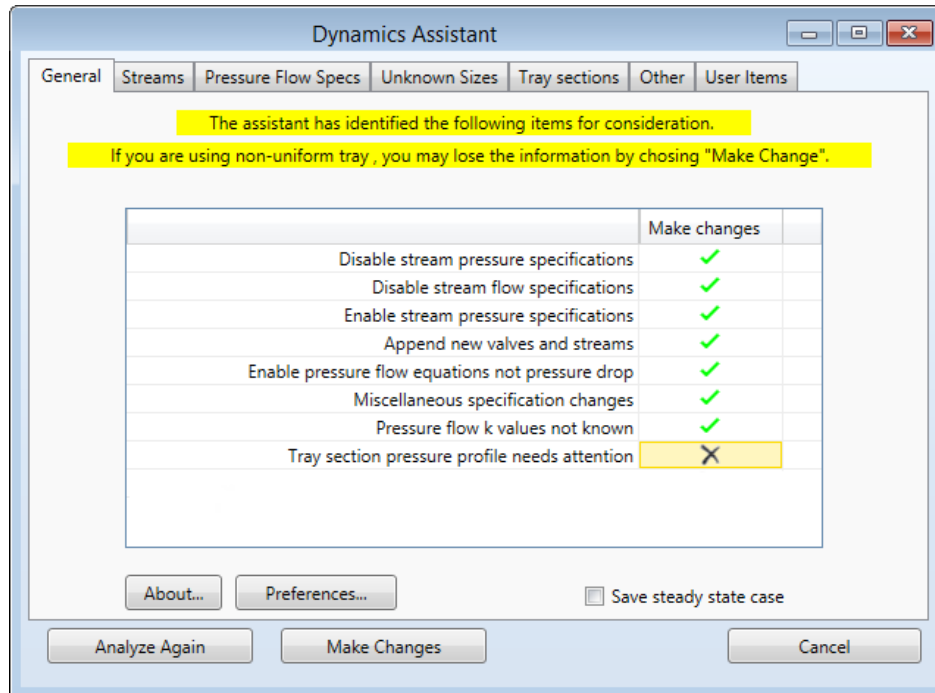


Figura 5.2. Schermata del “Dynamics Assistant”.

dall’utente, che si baserà sul proprio giudizio e sulle sue conoscenze.

In Figura 5.2 è riportato il pannello del “Dynamics Assistant” corrispondente alla simulazione del processo in questione: viene mostrato un elenco degli aggiustamenti che è consigliabile attuare:

- *disable/enable stream pressure specifications*. Le specifiche di pressione devono essere assegnate solamente alle correnti terminali (entranti e uscenti dall’impianto) e soltanto quando esse sono esposte a una sorgente esterna a pressione costante, come ad esempio l’atmosfera o un giacimento. Le pressioni delle correnti interne all’impianto devono essere determinate dalle apparecchiature alle quali sono connesse;
- *disable stream flow specifications*. I flussi di portata devono essere causati solamente da differenze di pressione, o dalle potenze fornite ad apparecchiature quali le pompe o i compressori;
- *append new valves and streams*. Vengono inserite delle valvole sulle linee per manipolare pressione e portata come nelle situazioni reali;
- *enable pressure-flow equations not pressure drop*. Fissare le perdite di carico delle apparecchiature è poco realistico: le portate circolanti nell’impianto sono infatti dovute alle differenze di pressione e alle resistenze al flusso, e diventano nulle quando le pressioni sono equalizzate. Le specifiche che fissano le perdite di carico sono in contrasto con questo processo naturale;

- *miscellaneous specification changes*. Sono cambiamenti di vario tipo che riguardano: l'attivazione dell'opzione “*equal pressure*” per i miscelatori (si miscelano solamente correnti alla stessa pressione), la rimozione delle specifiche di pressione nei *vessels* (in modalità dinamica la pressione dei serbatoi è determinata dai limiti fisici, dai battenti di liquido e dalle correnti ad essi connesse), assegnazione delle specifiche sulle potenze fornite alle pompe;
- *pressure flow k values not known*. Propone dei valori per le resistenze al flusso nelle apparecchiature in cui queste non sono note;
- *tray section pressure profile needs attention*. Vengono identificati i tronchi di colonna in cui la perdita di carico totale assegnata in simulazione *steady state* è inconsistente con quella calcolata dal modello dinamico. Avviando colonne di questo tipo in modalità dinamica, saranno necessarie alcune iterazioni prima di raggiungere condizioni stabili. Il “*Dynamics Assistant*” propone un adeguamento delle dimensioni dei diametri delle colonne, in modo tale che i nuovi valori delle resistenze per i flussi di vapore rendano le perdite di carico assegnate in modalità *steady state* consistenti con il modello dinamico.

Cliccando il tasto “*Make Changes*” tutte le modifiche spuntate in verde verranno effettuate automaticamente dal simulatore. Poiché, come descritto sopra, l'ultima modifica provocherebbe il ridimensionamento delle apparecchiature, con valori diversi rispetto ai dati di progetto, questo suggerimento non è stato spuntato (Figura 5.2). Di conseguenza, all'avvio della simulazione dinamica, ci sarà una fase, alquanto instabile, di adattamento dei profili di pressione nelle colonne a quelli calcolati con il modello dinamico.

Una volta superata questa sorta di transitorio iniziale, si otterrà l'equivalente della simulazione *steady state*, cioè una simulazione dinamica del processo in condizioni di regime, con tutti i valori delle variabili costanti nel tempo. Questa costituirà il punto di partenza per la successiva analisi delle risposte dinamiche.

5.2.2 *Il flowsheet in modalità dinamica*

La configurazione finale del *flowsheet* è riportata in Figura 5.3. Per far fronte ad alcune esigenze dell'analisi dinamica, e per rendere la simulazione quanto più simile al diagramma P&I (Figura A.9 in Appendice), sono state apportate ulteriori modifiche al *flowsheet* del processo in Aspen HYSYS®.

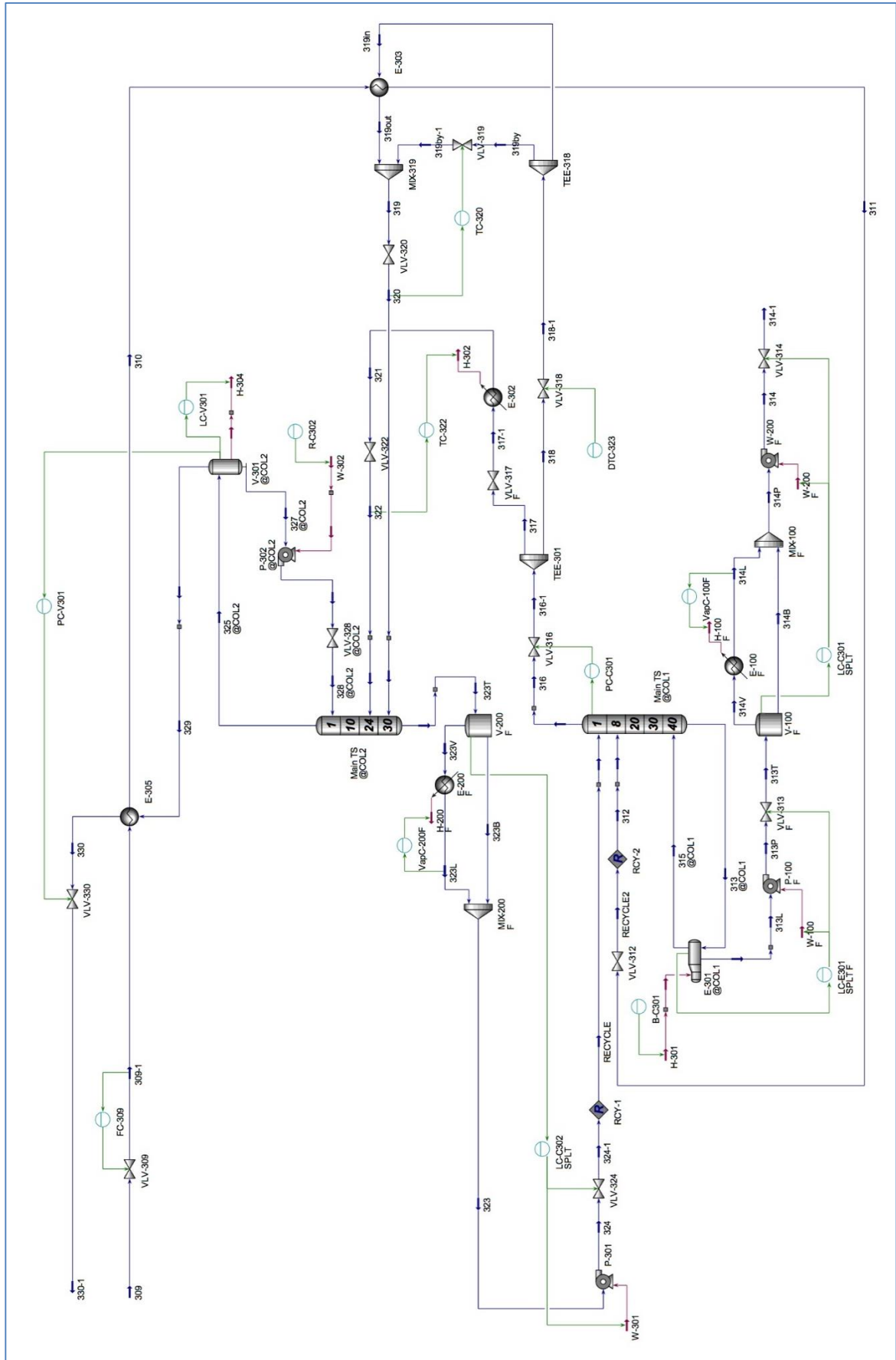


Figura 5.3. Configurazione finale del processo in Aspen HYSYS®.

5.2.2.1 Modifiche apportate alla configurazione del processo

Le modifiche apportate alla configurazione del processo riguardano:

- i bacini di raccolta di fondo colonna, che vengono simulati utilizzando i serbatoi fittizi esterni *V-100 F* e *V-200 F*. Le piccole correnti vapore a cui essi danno origine (nell'ordine dei 10^{-6} kmol/h) vengono liquefatte tramite i *coolers* fittizi *E-100 F* ed *E-200 F*, impostando dei controllori che mantengono nullo il rapporto di vaporizzazione manipolando i *duties*;
- il condensatore e l'accumulatore di riflusso della colonna *C-302*, che vengono simulati come un'unica apparecchiatura, ovvero come un serbatoio refrigerato. Questa modifica è stata apportata al fine di evitare un *bug* del programma che, anche con *duties* piuttosto spinti, non prevedeva la liquefazione dei vapori di testa.

5.2.2.2 Modifiche apportate alla logica di controllo

Le modifiche apportate alla logica di controllo sono le seguenti:

- i controllori che regolano la pressione delle correnti di alimentazione alle due colonne, *312* per la colonna di alta pressione, *320* e *322* per la colonna di bassa pressione, vengono eliminati. La pressione nelle due colonne, infatti, è controllata molto bene agendo sull'apertura delle rispettive valvole di uscita dei vapori di testa. Inoltre, per quanto riguarda la corrente *312*, un controllore di pressione posizionato a valle del controllore di portata *FC-309* entrerebbe in conflitto con quest'ultimo generando instabilità; i valori delle potenze fornite alle pompe sono oggetto di manipolazione da parte dei controllori, poiché esse necessitano di essere adattate durante il passaggio alla simulazione dinamica. Infatti, il simulatore dinamico, per calcolare i gradienti di pressione, considera i battenti di liquido e l'elevazione delle apparecchiature, che sono invece trascurati in modalità *steady state*;
- i due controllori di temperatura delle due colonne vengono sostituiti con un controllore che mantiene il rapporto di *boilup* della colonna di alta pressione agendo sul *duty* fornito al ribollitore, e con un altro che mantiene il rapporto di riflusso della colonna di bassa pressione agendo sulla potenza fornita alla pompa *P-302*. Queste modifiche vengono attuate per non iper-vincolare il sistema e per evitare instabilità dovute al simulatore;

- i controllori di livello del ribollitore *E-301* e del fondo colonna *V-100 F* vengono associati a delle pompe fittizie, *P-100 F* e *P-200 F*, a cui vengono assegnate potenze molto basse. Questo per evitare un errore del simulatore, che prevedeva la presenza di *back-flows*.

5.2.3 I parametri dei controllori

Prima di avviare la simulazione in modalità dinamica, sono stati assegnati ai controllori i valori dei parametri suggeriti nella guida di Aspen HYSYS® Dynamics V8 (Levine, Dissinger, 2013). Essi sono riportati in Tabella 5.1.

Tabella 5.1. Parametri dei controllori suggeriti dalla guida *Jump Start: Aspen HYSYS® Dynamics V8* (Levine, Dissinger, 2013).

Sistema	K_c	τ_I [min]	τ_D [min]
Portata	0.1	0.2	0
Livello	2	10	0
Pressione	2	2	0
Temperatura	1	20	0

Per evitare di destabilizzare il sistema con l’insorgenza di risposte sottosmorzate, all’inizio della simulazione dinamica, tutti i controllori sono stati impostati per funzionare come semplici controllori P. Inoltre, laddove i controllori agiscono su potenze o su carichi termici, questi ultimi sono stati impostati al fine di variare all’interno di un range che va da zero al doppio del loro valore calcolato in modalità *steady state*.

Arrivati a questo punto è stato possibile avviare il simulatore in modalità dinamica. Come era stato previsto dal “*Dynamics Assistant*”, ha avuto luogo una fase piuttosto oscillatoria, necessaria all’adattamento dei profili di pressione della modalità *steady state* a quelli della modalità dinamica.

Questo transitorio non è stato completamente privo di importanza, poiché ha permesso di identificare una nuova, e più soddisfacente configurazione per i parametri dei controllori, tramite un sorta di *tuning* “manuale”.

Non essendo stato possibile effettuare un *tuning* rigoroso per tutto il processo, data la grande difficoltà del problema sia in termini di impostazione che in termini di risoluzione, sono stati cioè individuati dei valori per i parametri dei controllori che permettessero il raggiungimento di condizioni di regime stazionario, evitando l’insorgere di instabilità.

La configurazione definitiva per i controllori è riportata in Appendice, in Tabella A.9.

Si osservi come la configurazione finale preveda l'utilizzo di controllori PI (proporzionali-integrali) per tutte le variabili di processo. Ciò permette il raggiungimento di condizioni di regime stazionario prive di *offset*. L'ipotesi di utilizzare controllori PID non è stata presa in considerazione, in quanto, all'interno del simulatore, le variabili di processo sono sempre associate a una sorta di "rumore" dovuto all'imprecisione dell'integratore. L'azione di controllo derivativa genererebbe pendolazioni dei segnali di *output* dei controllori, e quindi instabilità.

La simulazione in condizioni di regime ottenuta costituisce la base di tutte le analisi dinamiche successive.

5.3 Il controllo della temperatura di solidificazione della CO₂

L'ultimo controllore che rimane da installare è quello che ha lo scopo di prevenire la formazione di ghiaccio secco. Innanzitutto è stata individuata la sezione dell'impianto che, a regime stazionario, si trova in condizioni di maggior rischio rispetto alla solidificazione della CO₂. Per effettuare questa analisi, sono state confrontate le temperature effettive con quelle di congelamento di alcune correnti e di alcuni *holdup* dell'impianto: i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 5.2.

Tabella 5.2. Confronto tra le temperature effettive e le temperature di congelamento di alcune sezioni dell'impianto, le denominazioni delle apparecchiature e delle correnti sono effettuate in riferimento alla Figura 5.3.

Corrente/Holdup	T [°C]	T_{freeze} [°C]	$\Delta T_{freeze} = T - T_{freeze}$ [°C]
C-301 (piatto 1)	-75.40	-111.8	36.41
C-301 (piatto 2)	-70.45	-111.8	41.36
C-301 (piatto 3)	-61.97	-111.8	49.83
316-1 (liq)	-75.45	-82.18	6.726
321	-83.54	-94.6	11.06
322	-84.55	-94.32	9.769
318-1 (liq)	-75.76	-81.95	6.188
319by-1 (liq)	-75.68	-82.01	6.326
C-301 (piatto 30)	-82.83	-87.83	5.001
C-302 (piatto 29)	-84.06	-111.8	27.76
323	-82.74	-87.88	5.139

Le temperature di congelamento sono state determinate sfruttando l'*utility* di Aspen HYSYS®: "CO₂ Freeze Out". Come prevedibile, la sezione più critica rispetto al congelamento corrisponde

all'*holdup* di liquido sul piatto della colonna C-302, interessato da bassa pressione, bassa temperatura ed elevato contenuto di CO₂. Le correnti con la notazione (liq) corrispondono a correnti gassose poste a valle di valvole di regolazione e a monte delle valvole di espansione. Esse sono interessate dalla formazione di goccioline di liquido, tuttavia per queste correnti il ΔT_{freeze} si mantiene relativamente elevato a causa dell'alta pressione.

Nel seguito della trattazione, con la sola notazione ΔT_{freeze} , si farà sempre riferimento a quello della sezione più critica, ovvero del liquido sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione.

La logica di controllo da adottare deve essere in grado di mantenere il margine di sicurezza di 5 °C per il ΔT_{freeze} . A tal proposito è possibile installare un controllore che manipoli il rapporto di *splitting* delle due correnti, liquida e vapore, alimentate alla colonna di bassa pressione C-302. L'effetto del rapporto di *splitting* sulla concentrazione di CO₂ sul fondo della colonna di alta pressione è già stato descritto nel Capitolo IV. Per agire sul rapporto di *splitting* è possibile operare in due modi: installare una valvola di regolazione sulla linea del vapore, oppure sulla linea del liquido. Sebbene lo schema P&I preliminare del processo preveda l'installazione della valvola di regolazione sulla linea del vapore, sono state comunque studiate diverse logiche di controllo al fine di selezionare quella meglio performante.

5.3.1 Tempo caratteristico del sistema

Innanzitutto, partendo dalla simulazione dinamica in condizioni di regime stazionario in Aspen HYSYS® Dynamics, si cerca di ricavare il tempo caratteristico del sistema rispetto alla solidificazione della CO₂. Questo sarà utile per la selezione del tipo di controllore da installare (P o PI). Poiché la temperatura di congelamento a una data pressione è direttamente correlata alla frazione molare di anidride carbonica, quest'ultima è stata scelta come parametro di interesse per la stima del tempo caratteristico. Come mostrato in Figura 5.4, è stata assegnata una variazione ad impulso della frazione molare di CO₂ nella corrente di alimentazione all'impianto (corrente 309): l'intervallo di tempo che intercorre tra l'impulso in alimentazione e il raggiungimento del valore massimo della frazione di CO₂ sull'ultimo piatto della colonna C-302 corrisponde al tempo caratteristico del sistema.

L'impulso è indotto ad un tempo pari a 5 min, mentre il valore della concentrazione di CO₂ sull'ultimo piatto della colonna C-302 raggiunge il suo massimo a circa 12.4 min. Il tempo caratteristico del sistema risulta essere quindi pari a 7.4 min.

La risposta del sistema è relativamente lenta. Di conseguenza, l'installazione di un controllore PI anche per questo *loop* di controllo contribuirebbe a rallentare ulteriormente il sistema.

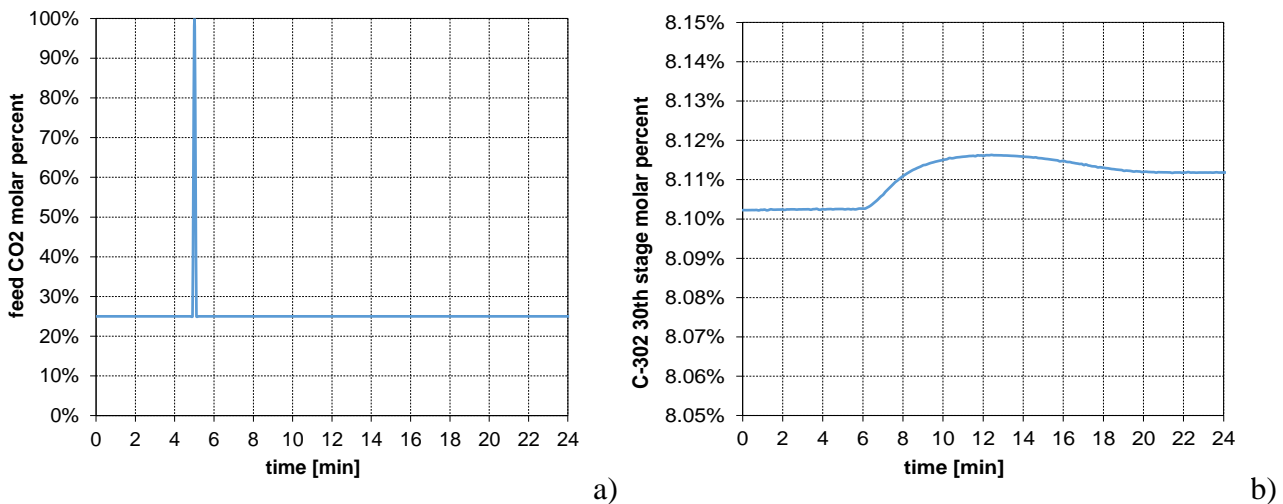


Figura 5.4. a) concentrazione di CO₂ in alimentazione all’impianto; b) concentrazione di CO₂ sull’ultimo piatto della colonna C-302.

Tuttavia, dal momento che l’obiettivo da perseguire consiste nell’evitare il congelamento, e che eventuali *offset* per il ΔT_{freeze} non sono tollerabili, si è comunque scelto di utilizzare un controllore di tipo PI, a scapito della velocità di risposta.

5.3.2 Perdite di carico sulle linee liquido e vapore

Come precedentemente descritto, la valvola di regolazione può essere installata sulla linea del vapore oppure su quella del liquido. Una prima indicazione riguardo a tale scelta può essere ottenuta studiando l’andamento delle perdite di carico sulle due linee, e individuando la linea preferenziale, ovvero quella con le perdite di carico più basse. I valori delle perdite di carico possono essere calcolati come segue:

$$\Delta P_{vapore} = P_{318} - P_{320} \tag{5.9}$$

$$\Delta P_{liquido} = P_{317} - P_{322} \tag{5.10}$$

Partendo sempre dalla simulazione in Aspen HYSYS® in condizioni di regime stazionario, si è studiato l’andamento dinamico delle due perdite di carico assegnando un disturbo alla valvola VLV-316, utilizzata dal controllore che regola la pressione nella colonna C-301. Tramite l’oggetto di HYSYS® “Transfer Function” è possibile manipolare a piacimento i valori delle variabili di *input* della simulazione. In questo caso è stata assegnata una variazione a rampa decrescente per l’apertura della valvola VLV-316: calo del 10% in 10 minuti. Il grafico dei risultati che si ottengono è riportato in Figura 5.5. Si osserva come le perdite di carico inizialmente diminuiscano, in associazione alla diminuzione di portata provocata dalla chiusura della valvola. La chiusura della valvola provoca

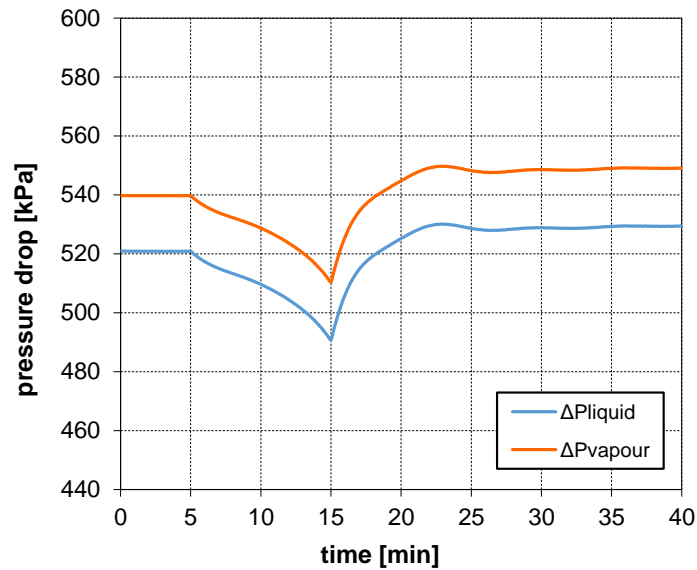


Figura 5.5. Andamento delle perdite di carico delle linee liquido e vapore per una variazione dell'apertura della valvola VLV-316: rampa decrescente con calo del 10% in 10 minuti.

anche un aumento di pressione della colonna C-301 poiché ne impedisce la fuoriuscita dei vapori. Di conseguenza, una volta esauritasi la variazione dell'apertura della valvola, le perdite di carico aumentano.

È possibile osservare che le perdite di carico della linea dell'alimentazione liquida si mantengono sempre inferiori rispetto a quelle della linea dell'alimentazione vapore, e lo scarto tra le due è pressoché costante. Quindi, in accordo con questa prima analisi, risulterebbe conveniente l'installazione della valvola di regolazione sulla linea del liquido.

5.3.3 Analisi delle differenti logiche di controllo

Sono state eseminate due logiche di controllo al fine di mantenere il ΔT_{freeze} attorno ai 5 °C, sono principalmente due:

- *controllo in retroazione*: la variabile controllata è il ΔT_{freeze} stesso, e si fissa il suo valore di *set-point* a 5 °C;
- *controllo in "anteazione"*: la variabile controllata è il rapporto tra le portate delle correnti 318 e 317. Esso non costituisce un vero e proprio controllo in anteazione perché non tiene conto di tutti i possibili disturbi dell'impianto. Il suo valore di *set-point* è mantenuto pari a quello in condizioni di regime stazionario, cioè $318/317 = 1.189$.

Entrambe le strategie di controllo possono essere implementate installando la relativa valvola di regolazione sulla linea del vapore (*VLV-318*), oppure sulla linea del liquido (*VLV-317 F*): si ottengono così quattro casi di studio differenti.

Al fine di selezionare la migliore strategia di controllo, si assegna un disturbo all'impianto e si osservano le risposte dinamiche del sistema per tutte e quattro le strategie di controllo. La variabile perturbata è la portata di alimentazione.

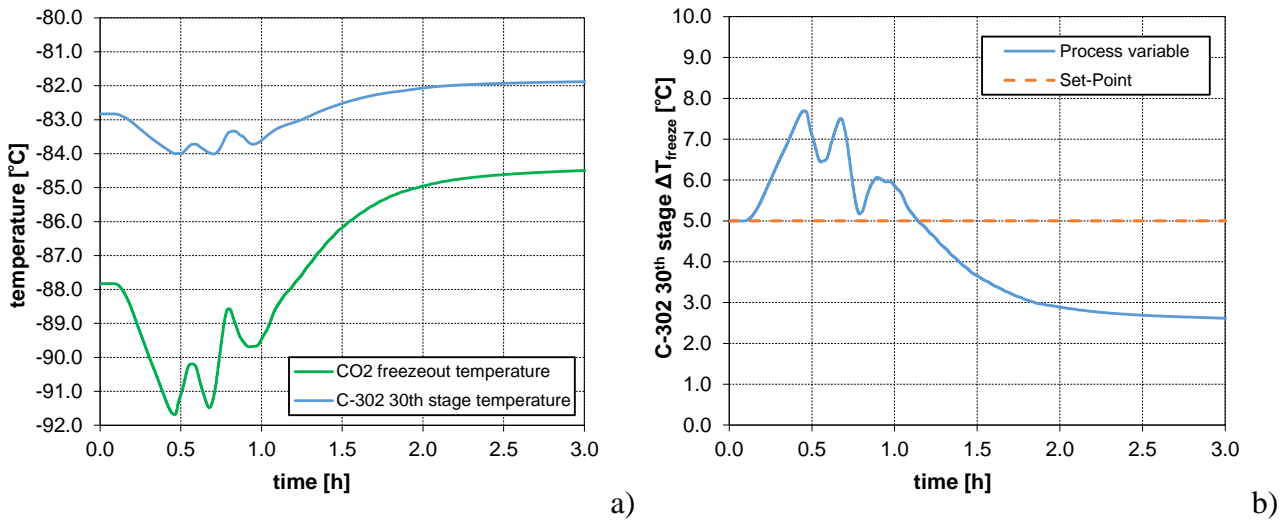


Figura 5.6. Controllo in retroazione sul ΔT_{freeze} effettuato installando la valvola di regolazione sulla linea del liquido (*VLV-317 F*): a) andamento della temperatura e della temperatura di congelamento e b) differenza fra le due (ΔT_{freeze}).

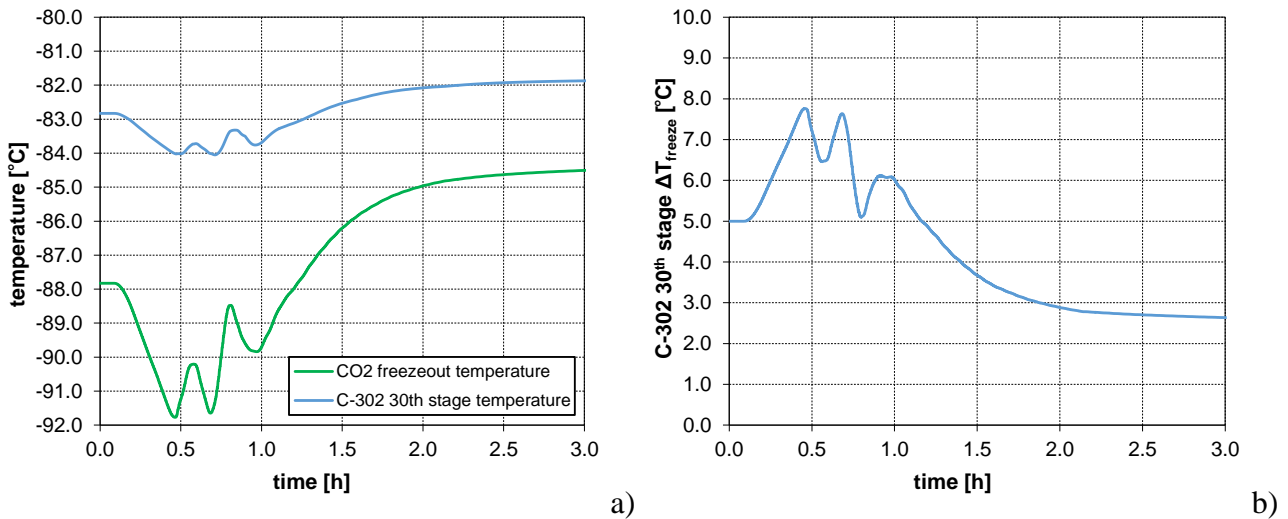


Figura 5.7. Controllo in anteazione sul rapporto 318/317 effettuato installando la valvola di regolazione sulla linea del liquido (*VLV-317 F*): a) andamento della temperatura e della temperatura di congelamento e b) differenza fra le due (ΔT_{freeze}).

Si opera utilizzando l'oggetto "Transfer Function" e assegnando un calo dell'apertura della valvola VLV-309, regolante la portata di alimentazione all'impianto, in modo tale che si chiuda di circa il 30% in 30 minuti. Per tutti e quattro i casi di studio vengono diagrammati i profili ottenuti per la temperatura effettiva, la temperatura di congelamento e il ΔT_{freeze} .

Si osservi che, installando la valvola sulla linea del liquido, sia per il controllo in retroazione (Figura 5.6), che per il controllo in anteazione (Figura 5.7), il sistema raggiunge nuove condizioni di funzionamento stazionario senza soddisfare il ΔT_{freeze} richiesto. Infatti, quando il ΔT_{freeze} inizia a diminuire, l'azione di controllo si satura, facendo rimanere la valvola di regolazione aperta al 100%, senza ulteriori effetti sul sistema. Questo spiega la somiglianza dei profili ottenuti per le due diverse logiche di controllo.

Osservando i grafici ottenuti installando la valvola di regolazione sulla linea del vapore (Figure 5.8 e 5.9), risulta evidente l'ottenimento di prestazioni migliori. Il controllo in retroazione (Figura 5.8) consente di raggiungere, in condizioni stazionarie, il valore di *set-point* prestabilito per il ΔT_{freeze} , senza mai arrivare a valori inferiori a 3 °C. Per quanto riguarda il controllo in anteazione (Figura 5.9), si osserva come questo consenta il raggiungimento di condizioni stazionarie in un tempo di gran lunga inferiore rispetto a quello del controllo in retroazione (quasi un'ora in meno). Tuttavia rimane un piccolo *offset* di circa 0.8 °C per il ΔT_{freeze} . Poiché, per questo processo, è necessario operare in condizioni di robustezza rispetto al congelamento della CO₂, la scelta finale ricade sull'installazione della valvola di regolazione sulla linea del vapore e dell'adozione della logica del controllo in retroazione, a scapito della rapidità della risposta.

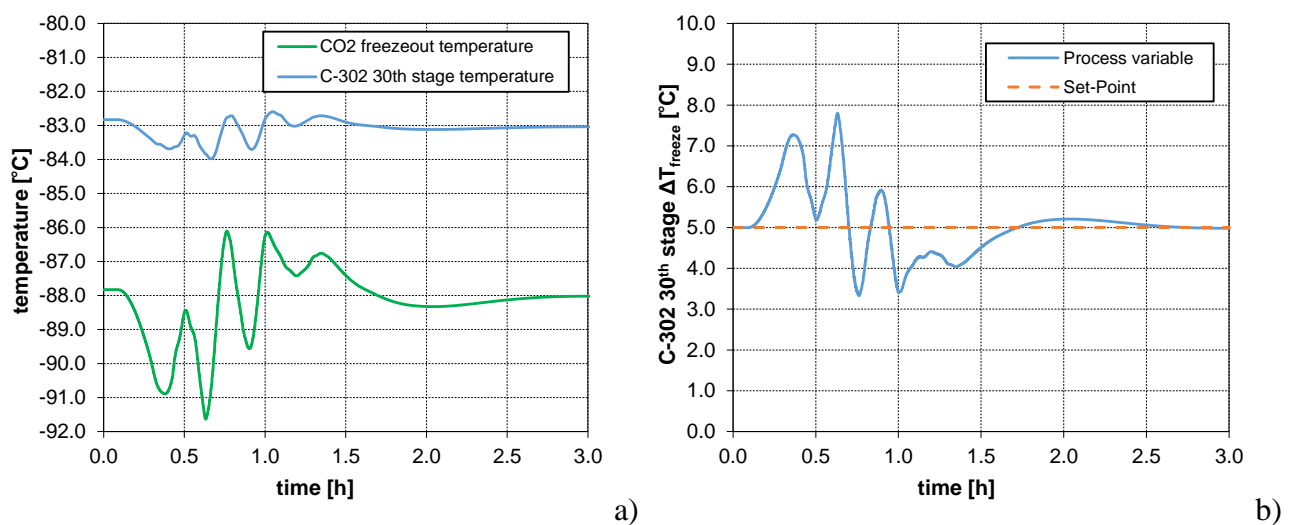


Figura 5.8. Controllo in retroazione sul ΔT_{freeze} effettuato installando la valvola di regolazione sulla linea del vapore (VLV-318): a) andamento della temperatura e della temperatura di congelamento e b) differenza fra le due (ΔT_{freeze}).

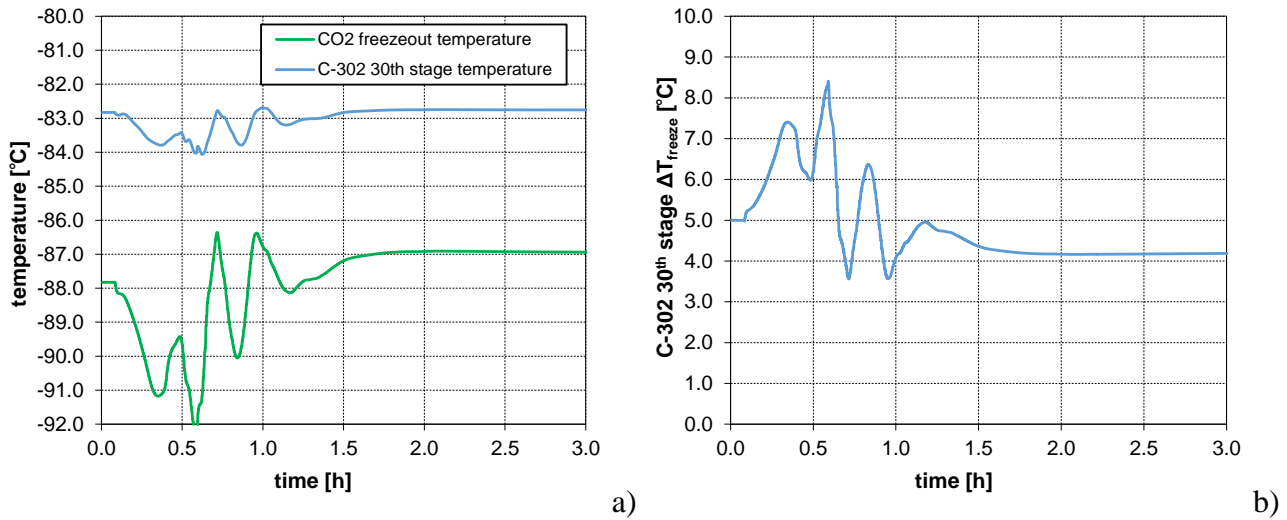


Figura 5.9. Controllo in anteazione sul rapporto 318/317 effettuato installando la valvola di regolazione sulla linea del vapore (VLV-318): a) andamento della temperatura e della temperatura di congelamento e b) differenza fra le due (ΔT_{freeze}).

Le migliori prestazioni ottenute installando la valvola di regolazione sulla linea del vapore erano deducibili a priori: l'alimentazione vapore arriva direttamente sull'ultimo piatto della colonna C-302 (la sezione critica per il congelamento), e di conseguenza il suo effetto sulla risposta dinamica è più immediato. L'ultimo piatto della colonna di bassa pressione costituisce, infatti, un sistema del primo ordine rispetto all'alimentazione vapore; mentre, rispetto all'alimentazione liquida, esso è l'ultimo della serie di 7 sistemi del primo ordine interagenti (i piatti dal 24 al 30).

5.3.4 Tuning del controllore

Essendo tutti gli altri controllori dell'impianto già calibrati e funzionanti, è possibile effettuare il *tuning* del controllore del ΔT_{freeze} in maniera relativamente semplice. A tale scopo è stato utilizzato il metodo semiempirico di Cohen e Coon, già esposto nel Capitolo III. Si è imposta una variazione a gradino dell'apertura della valvola VLV-318, di ampiezza $A = -30\%$, e si è diagrammato il profilo della variazione percentuale del ΔT_{freeze} rispetto al *set-point* (5 °C), ottenendo la *process reaction curve*.

In Figura 5.10 ne è riportato l'andamento: al chiudersi della valvola VLV-318, la portata di vapore alimentata all'impianto diminuisce, si riduce lo *stripping* del metano e il ΔT_{freeze} aumenta.

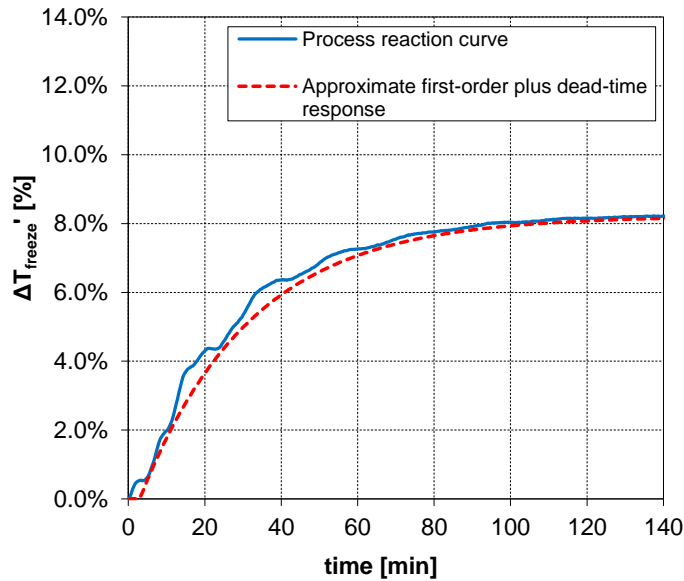


Figura 5.10. *Process reaction curve* per il controllore del ΔT_{freeze} e approssimazione del primo ordine con tempo di ritardo ad essa corrispondente.

In condizioni stazionarie si raggiunge un valore pari a circa 5.41 °C, e lo scostamento corrispondente dal *set-point* è pari a $B = 8.22\%$. A questo punto si individua la risposta del primo ordine con tempo di ritardo che meglio approssima la *process reaction curve*, ovvero:

$$\Delta T_{freeze}'(t) = AK \left(1 - e^{-\frac{t-t_d}{\tau}} \right) \quad (5.11)$$

dove: $K = B/A = 0.27$, $\tau = 29$ min, $t_d = 3$ min.

Applicando le formule di Cohen Coon relative al controllore proporzionale-integrale (PI) illustrate nel Capitolo III si ottiene:

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{1}{K} \frac{\tau}{t_d} \left(0.9 + \frac{t_d}{12\tau} \right) = 32 \\ \tau_I &= t_d \frac{30 + 3t_d / \tau}{9 + 20t_d / \tau} = 8 \text{ min} \end{aligned} \quad (5.12)$$

Il guadagno del controllore calcolato è piuttosto elevato: ciò è dovuto al fatto che il metodo di Cohen Coon non prevede l'interazione con gli altri controllori del sistema. Al fine di evitare instabilità il guadagno finale è stato ridotto ad un valore pari a 1.

La costante di tempo integrale è dello stesso ordine di grandezza del tempo caratteristico del sistema, precedentemente stimato.

A questo punto il processo è pronto per l'esecuzione dell'analisi dinamica, tramite introduzione di disturbi e simulando scenari di malfunzionamento e di guasto.

Capitolo VI

La risposta dinamica del processo

Una volta impostata la simulazione dinamica, e ottenuto un sistema funzionante in condizioni di regime stazionario, si può procedere con l'assegnazione dei disturbi. Essi vengono attribuiti al fine di testare la stabilità e la robustezza del processo. Ovviamente, lo studio è sempre incentrato sulla verifica dell'assenza di solidificazione della CO₂. All'interno del simulatore dinamico Aspen HYSYS® le perturbazioni del processo possono essere simulate manipolando le seguenti variabili:

- temperatura, pressione e composizione delle correnti entranti;
- pressione delle correnti uscenti;
- *duties* e potenze fornite;
- apertura delle valvole;
- coefficienti di scambio UA degli scambiatori di calore.

In sostanza queste sono le condizioni al contorno del sistema. I parametri delle correnti interne non possono essere modificati: devono sempre essere oggetto del calcolo dell'integratore.

In questo capitolo vengono illustrati gli effetti dei disturbi, al fine di simulare: modifiche delle condizioni operative, scenari di malfunzionamento e guasti delle apparecchiature. Per ciascun caso di studio si riporta la logica con il quale è stato attribuito il disturbo, i profili delle variabili di processo maggiormente influenzate e la descrizione dei fenomeni che avvengono. Si precisa che questa trattazione non prevede lo studio di problemi di servoassistenza, ovvero di variazione dei *set-point*

dei controllori, poiché lo scopo è quello di verificare la robustezza del processo durante il suo esercizio, condotto in maniera quanto più indipendente possibile dall'intervento umano.

6.1 Variazione delle condizioni operative

In questa sezione vengono illustrati gli effetti di disturbi che provocano il raggiungimento di un nuovo regime stazionario, diverso da quello iniziale. Sono state studiate le perturbazioni che si prestano maggiormente a generare condizioni di rischio in merito alla solidificazione della CO₂:

- calo della portata di alimentazione all'impianto;
- calo del coefficiente di scambio del surriscaldatore *E-303*;
- aumento della concentrazione di CO₂ in alimentazione.

In tutti e tre i casi il disturbo viene generato assegnando un andamento a rampa della variabile di interesse, tramite l'oggetto di Aspen HYSYS® “*Transfer Function*”.

6.1.1 Calo della portata di alimentazione

Il calo della portata in alimentazione può comportare il rischio di solidificazione sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione. Teoricamente, infatti, la diminuzione della portata implicherebbe una riduzione della quantità di calore ceduto nello scambiatore *E-303*, raffreddando l'alimentazione vapore della colonna *C-302* (corrente 320).

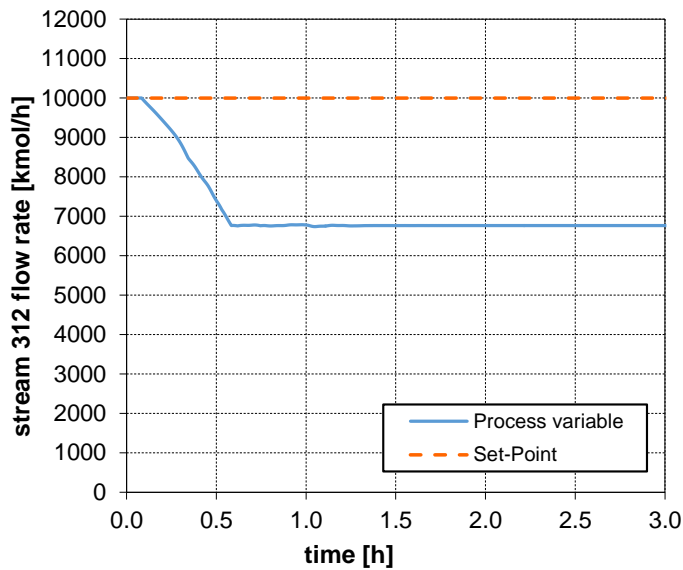


Figura 6.1. Calo della portata di alimentazione all'impianto: -30% in 30 minuti.

La perturbazione è stata assegnata agendo sull'apertura della valvola di alimentazione *VLV-309*, in modo tale che la portata diminuisca di circa il 30% rispetto al suo valore di funzionamento stazionario. Come mostrato in Figura 6.1 la variazione avviene in un arco di tempo di 30 minuti, dopodiché la portata rimane fissa al suo nuovo valore.

La Figura 6.2 mostra l'andamento dinamico del rapporto di *boilup* e della pressione di testa della colonna *C-301*. La pressione in colonna, in Figura 6.2b), tende a diminuire in associazione al calo della portata entrante. Questo provoca una diminuzione della portata di liquido che raggiunge il ribollitore e, di conseguenza, un aumento del rapporto di *boilup*, Figura 6.2a). Dopo una fase oscillatoria i rispettivi controllori sono in grado di riportare le variabili al loro valore di *set-point*. Le pendolazioni sono dovute all'interazione di tutti i *loop* di controllo del processo.

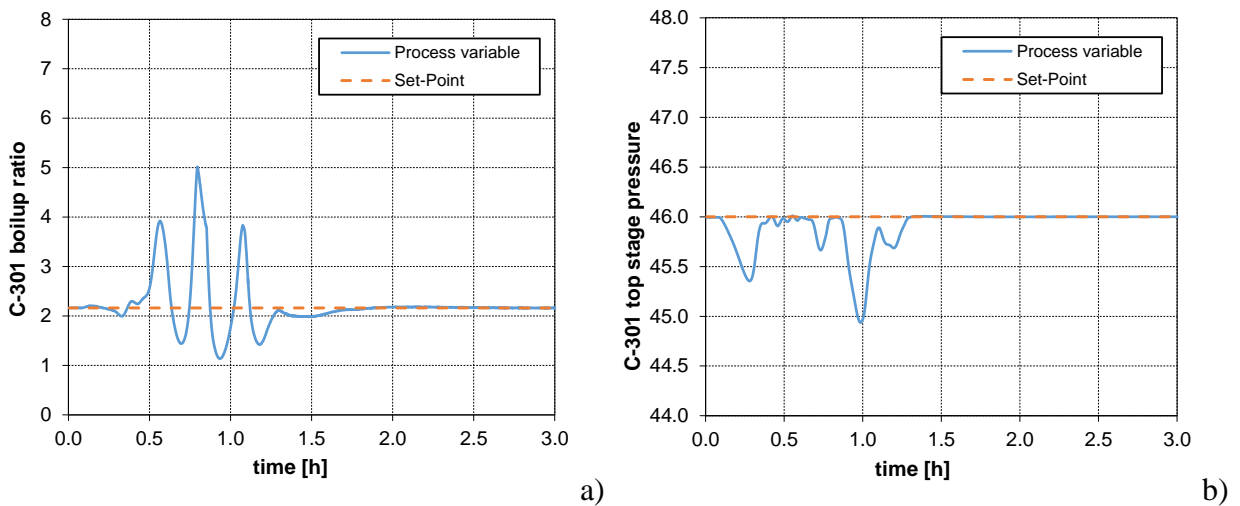


Figura 6.2. Andamento delle variabili controllate della colonna *C-301*: a) rapporto di *boilup*; b) pressione di testa.

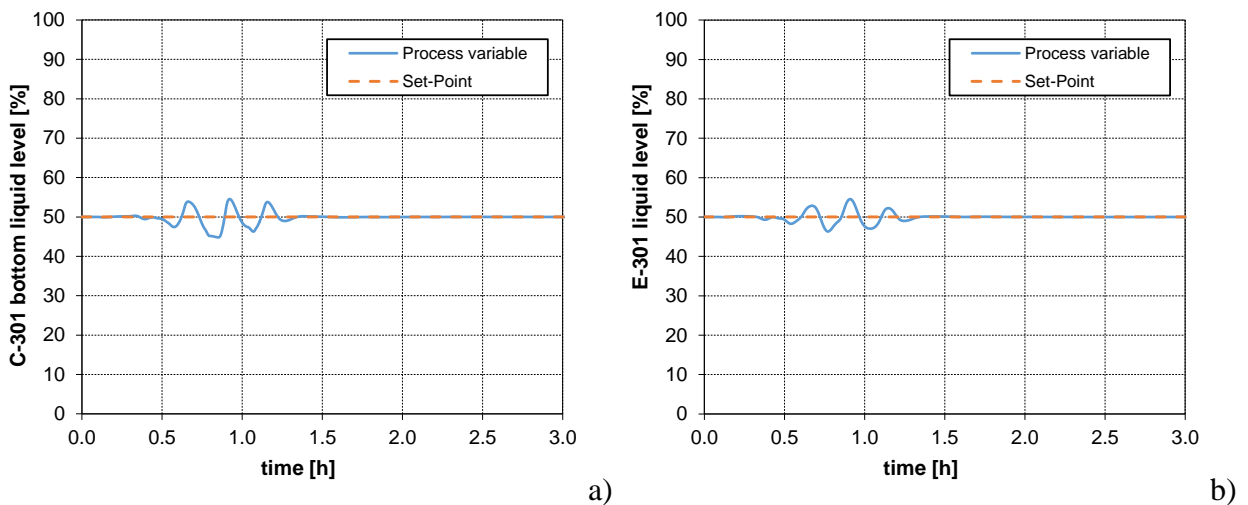


Figura 6.3. Andamento dei livelli di liquido nelle apparecchiature: a) fondo colonna *C-301*; b) ribollitore *E-301*.

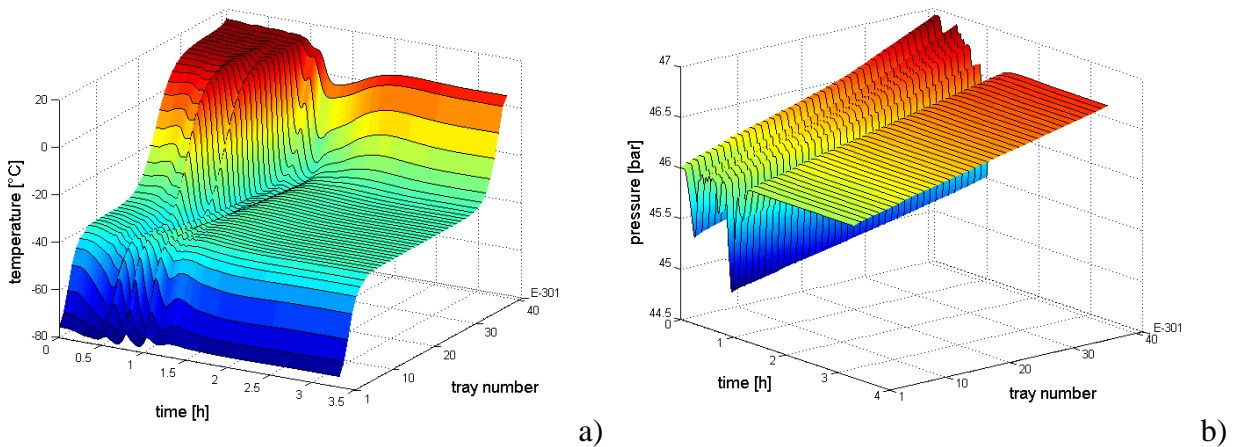


Figura 6.4. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.

In Figura 6.3 sono illustrati gli andamenti dei livelli di liquido nel bacino di fondo colonna C-301 e nel ribollitore E-301. I rispettivi controllori li mantengono al loro valore di *set-point* in maniera molto efficace.

La Figura 6.4 mostra come variano i profili di temperatura e di pressione all'interno della colonna C-301 (si ricordi che i piatti sono stati numerati dall'alto al basso). La diminuzione della portata circolante nell'impianto provoca una riduzione della portata che è necessario far evaporare nel ribollitore per mantenere fisso il rapporto di *boilup*. Ciò si traduce in una diminuzione della pressione sul fondo della colonna. La Figura 6.4b) mostra, infatti, come la pressione sul fondo della colonna si porti a valori inferiori, una volta raggiunto il nuovo stazionario. Questo comportamento è rispecchiato nel profilo di temperatura, rappresentato in Figura 6.4a): in condizioni stazionarie la temperatura sul fondo della colonna raggiunge valori più bassi.

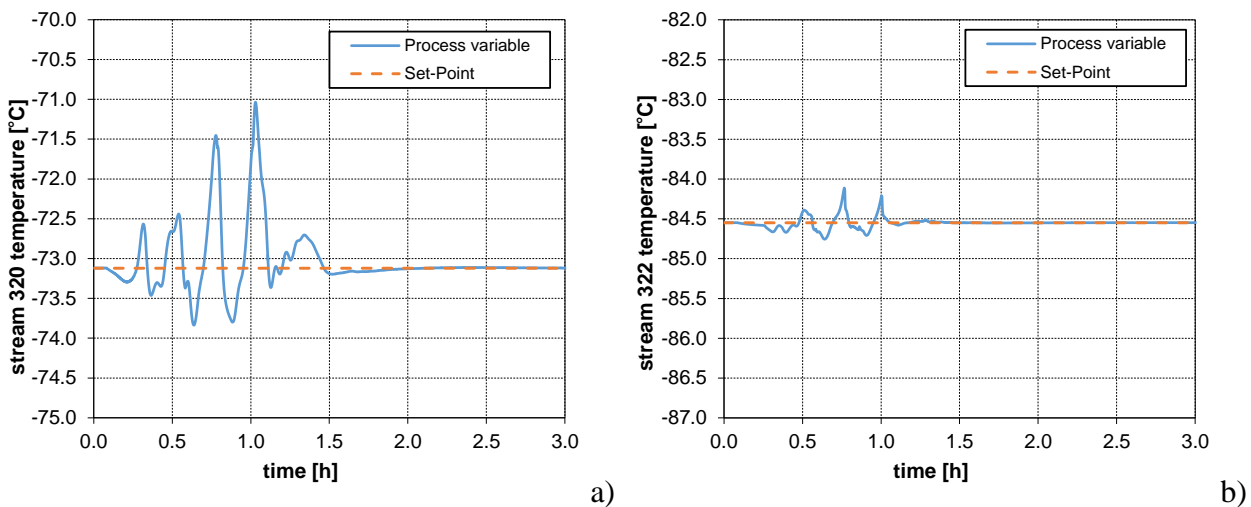


Figura 6.5. Andamento della temperatura delle due alimentazioni della colonna C-302: a) alimentazione vapore (corrente 320); b) alimentazione liquida (corrente 322).

I profili di temperatura delle due alimentazioni alla colonna *C-301* sono diagrammati in Figura 6.5. Gli andamenti oscillatori sono dovuti all'azione dei rispettivi controllori, che sono comunque in grado di riportare i valori delle temperature ai valori di *set-point* prefissati. Si osservi come, per l'alimentazione liquida (Figura 6.5b), le oscillazioni siano più contenute rispetto alla temperatura della corrente vapore (Figura 6.5a). Per la corrente liquida il controllo è maggiormente performante perché effettuato direttamente manipolando la potenza termica rimossa al *cooler E-302*.

Le figure seguenti mostrano gli andamenti delle variabili controllate per la colonna *C-302* e per l'accumulatore di riflusso.

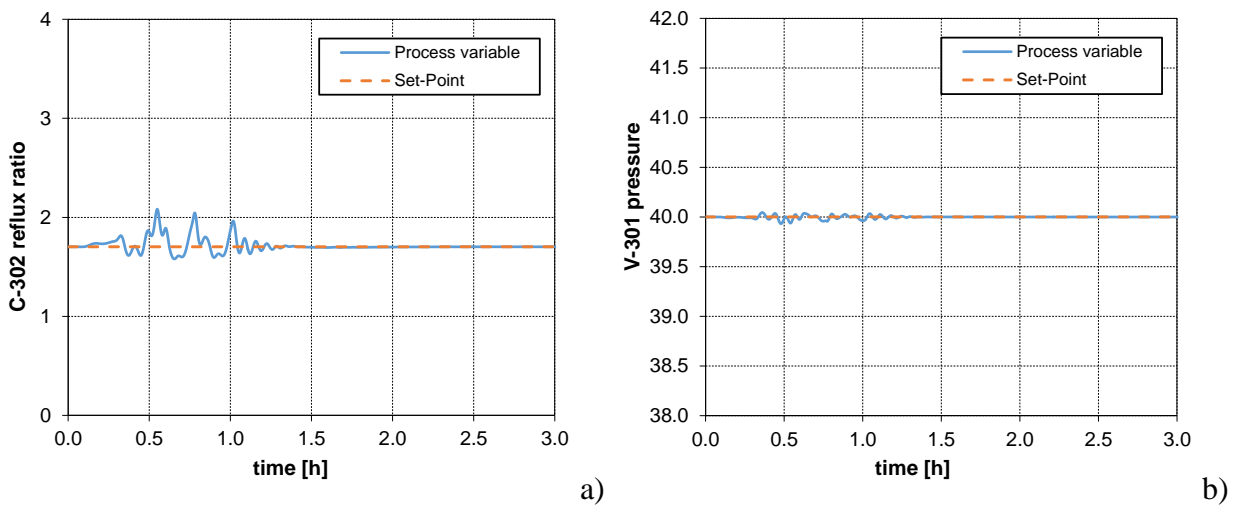


Figura 6.6. Andamento delle variabili controllate della colonna *C-302*: a) rapporto di riflusso; b) pressione nell'accumulatore di riflusso.

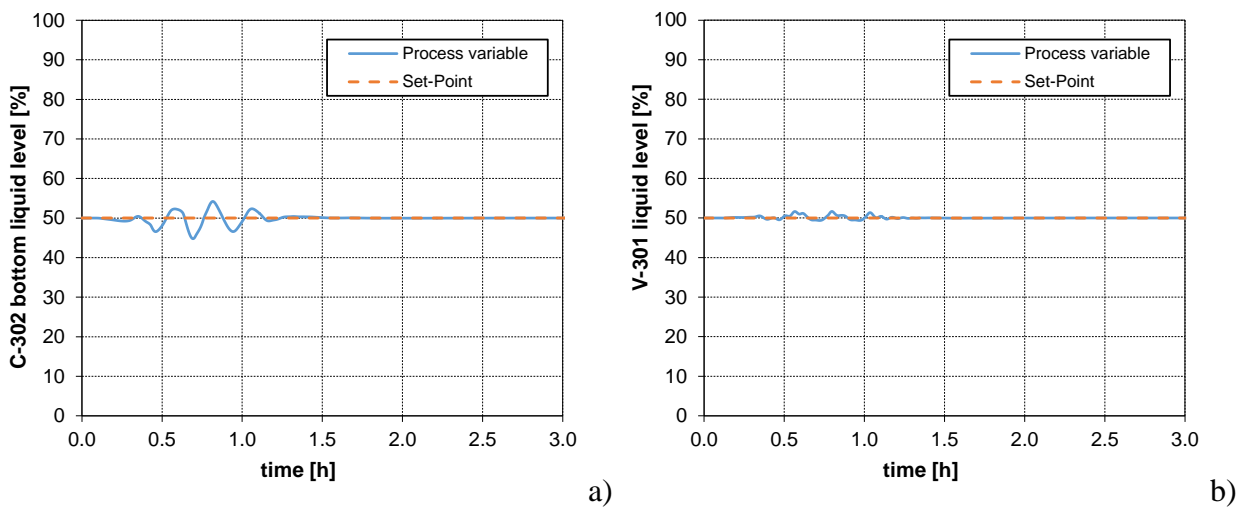


Figura 6.7. Andamento dei livelli di liquido nelle apparecchiature: a) fondo colonna *C-302*; b) accumulatore di riflusso *V-301*.

In Figura 6.6a) è riportato l'andamento del rapporto di riflusso in colonna C-302. Esso subisce un iniziale aumento a causa della diminuzione della portata di alimentazione, dei vapori circolanti in colonna e quindi del vapore fuoriuscente dall'accumulatore di riflusso (distillato vapore).

Il controllore della pressione nell'accumulatore di riflusso V-301, in Figura 6.6b), opera molto bene, mantenendone il valore praticamente pari a quello di *set-point*.

Come per la colonna C-301, i controllori di livello (Figura 6.7) operano in maniera molto efficace. In particolare, in Figura 6.7b), si può osservare l'efficienza del controllore del livello di liquido nell'accumulatore V-301, che agisce manipolando il *duty* rimosso al condensatore E-304.

La Figura 6.8 mostra gli andamenti dei profili di temperatura e pressione nella colonna di bassa pressione C-302. La prima, Figura 6.8a), varia maggiormente negli ultimi stadi, con andamenti corrispondenti alle variazioni di temperatura delle due alimentazioni (correnti 320 e 322). Per quanto

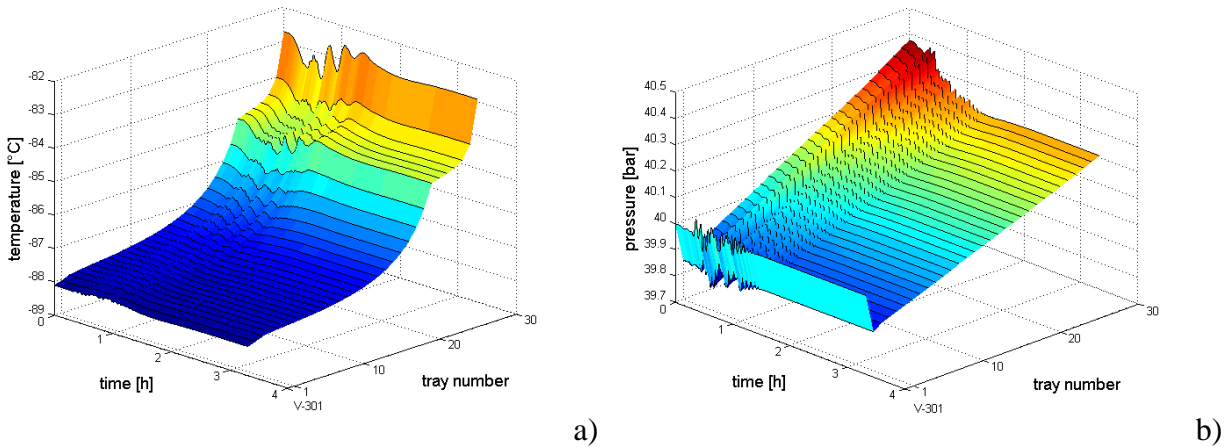


Figura 6.8. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.

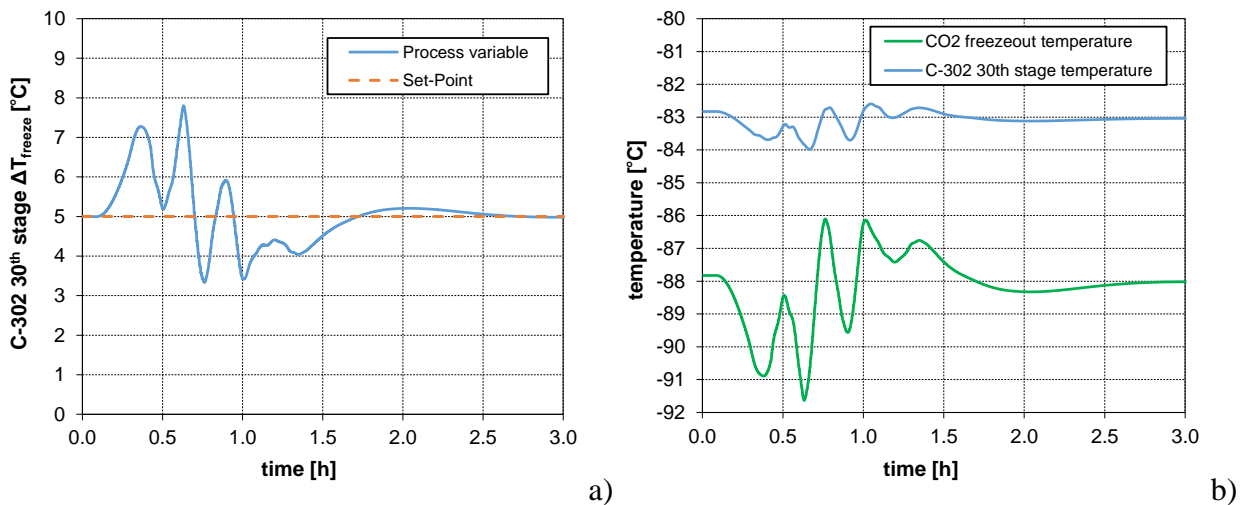


Figura 6.9. Condizioni di congelamento della CO₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.

riguarda il profilo di pressione, coerentemente con l'andamento della pressione nell'accumulatore di riflusso, le oscillazioni sono molto ridotte. È tuttavia interessante notare come la pressione nell'accumulatore di riflusso V-301 si mantenga sempre superiore rispetto alla pressione in testa alla colonna. Ciò è dovuto alle differenti quote cui sono posizionati i due stadi: 4 m dal suolo per l'accumulatore di riflusso e 27.2 m per il primo piatto della colonna.

La verifica della mancata formazione di CO₂ solida è effettuata diagrammando gli andamenti del ΔT_{freeze} (Figura 6.9a) e delle temperature, effettiva e di congelamento (Figura 6.9b), dell'ultimo piatto della colonna di bassa pressione. Il ΔT_{freeze} , inizialmente, tende ad aumentare. Il calo della portata di alimentazione, provoca, infatti, un maggiore assorbimento della CO₂ in fase liquida all'interno della colonna di alta pressione C-301. La concentrazione di CO₂ nei vapori di testa provenienti da quest'ultima, ovvero delle due alimentazioni della colonna C-302, ne risulta diminuita. Di conseguenza la quantità di CO₂ si riduce anche sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione generando un aumento del ΔT_{freeze} . Il controllo del ΔT_{freeze} , seppur mostrando alcune oscillazioni, è molto soddisfacente: quest'ultimo raggiunge un valore minimo di circa 3.5 °C, dopodiché, per effetto dell'azione di controllo, si riporta al valore prefissato di 5 °C.

In Figura 6.10 è illustrato l'andamento delle concentrazioni del metano distillato e del residuo ricco in CO₂. In Figura 6.10a) viene riportato l'andamento della concentrazione di anidride carbonica nel distillato: essa si mantiene molto bassa, al di sotto dei 100 ppm, coerentemente con il mantenimento di basse temperature in testa alla colonna di bassa pressione. Invece, la concentrazione di metano nella frazione pesante aumenta, in corrispondenza della diminuzione di temperatura sul fondo della colonna di alta pressione. L'analisi del processo ha rivelato che questa variazione è

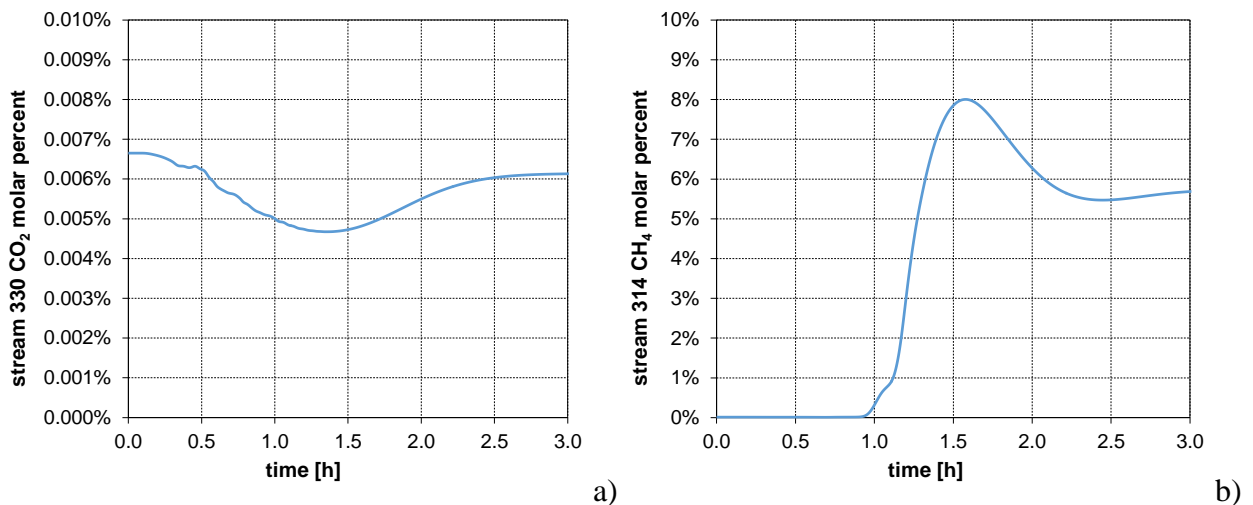


Figura 6.10. Purezza delle correnti prodotte dell'impianto: a) percentuale molare di CO₂ nel distillato; b) percentuale molare di metano nel residuo.

principalmente provocata dal controllo del rapporto di *boilup*, il quale, nelle nuove condizioni di pressione e temperatura raggiunte, non è in grado di riportare la curva di lavoro del tronco inferiore della colonna alle sue condizioni originarie. Ne consegue un abbassamento delle prestazioni a livello del recupero di metano, perché la sua frazione nella corrente di coda rimane pari a circa il 6%.

Dal momento che i controllori di livello di questo processo operano sempre molto bene, qualora nei casi seguenti non vengano riportati gli andamenti dei livelli, è sottinteso che questi si mantengano prossimi al loro valore di *set-point*.

6.1.2 Calo del coefficiente di scambio del surriscaldatore E-303

Analogamente al calo della portata di alimentazione, la diminuzione del coefficiente di scambio del surriscaldatore *E-303*, potrebbe generare l'instaurazione di condizioni favorevoli alla solidificazione della CO_2 . Nella fattispecie, la diminuzione della potenza termica ceduta dall'alimentazione potrebbe provocare una riduzione della temperatura dell'alimentazione vapore della colonna *C-302*. Nel seguito sono riportati gli andamenti delle variabili controllate del processo.

La perturbazione è assegnata imponendo un calo a rampa decrescente del coefficiente di scambio UA dello scambiatore *E-303*. Come illustrato in Figura 6.11 il calo è relativamente brusco esso avviene in 20 minuti e provoca una riduzione del termine UA del 50% circa.

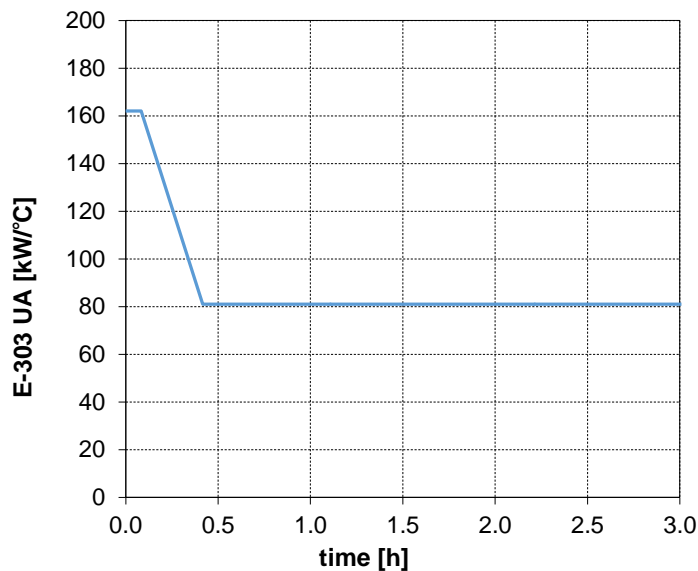


Figura 6.11. Calo del coefficiente di scambio dello scambiatore *E-303*: -50% in 20 minuti.

Osservando i grafici riportati da Figura 6.12 a Figura 6.16 si nota immediatamente che, sebbene il calo del coefficiente di scambio dello scambiatore *E-303* sia piuttosto ingente, esso ha scarsissima influenza sul processo: quasi tutti i parametri mantengono il loro valore di regime stazionario.

Le sole variabili che subiscono variazioni rilevanti sono: la temperatura dell'alimentazione vapore della colonna *C-302* (Figura 6.13a) e la pressione di testa della colonna di alta pressione *C-301* (Figura 6.14b). La temperatura della corrente 320 (Figura 6.13a) cala, in accordo alla riduzione della potenza termica che le viene fornita nello scambiatore *E-303*. Tuttavia la variazione è ridotta e il controllore è in grado di riportare la temperatura al suo valore di *set-point* agendo sulla valvola del bypass dello scambiatore *E-303*.

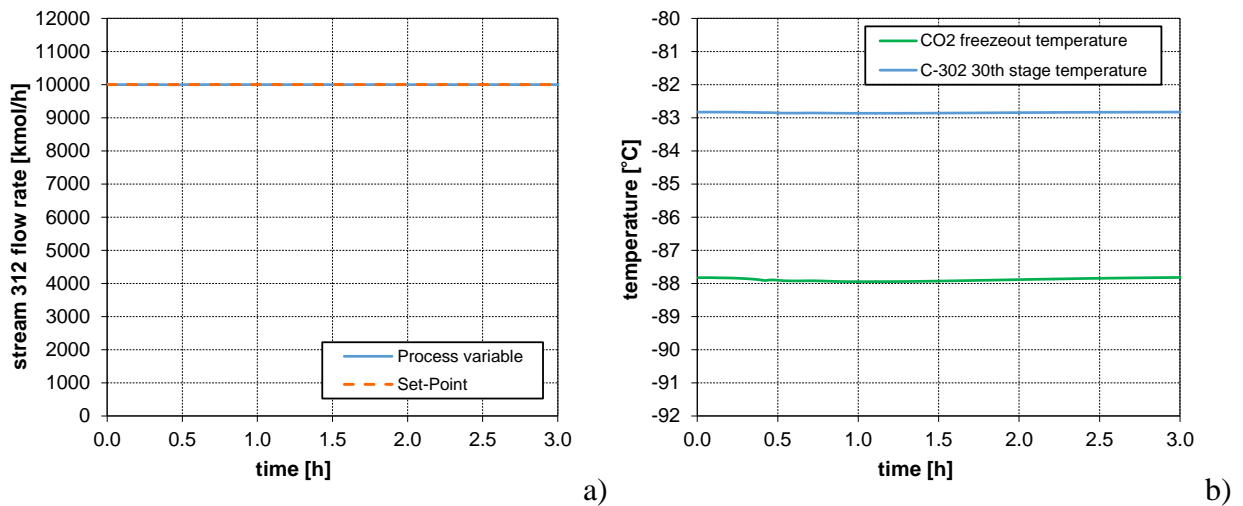


Figura 6.12. Andamenti di: a) portata di alimentazione all'impianto; b) temperatura effettiva e temperatura di congelamento sul trentesimo piatto della colonna *C-302*.

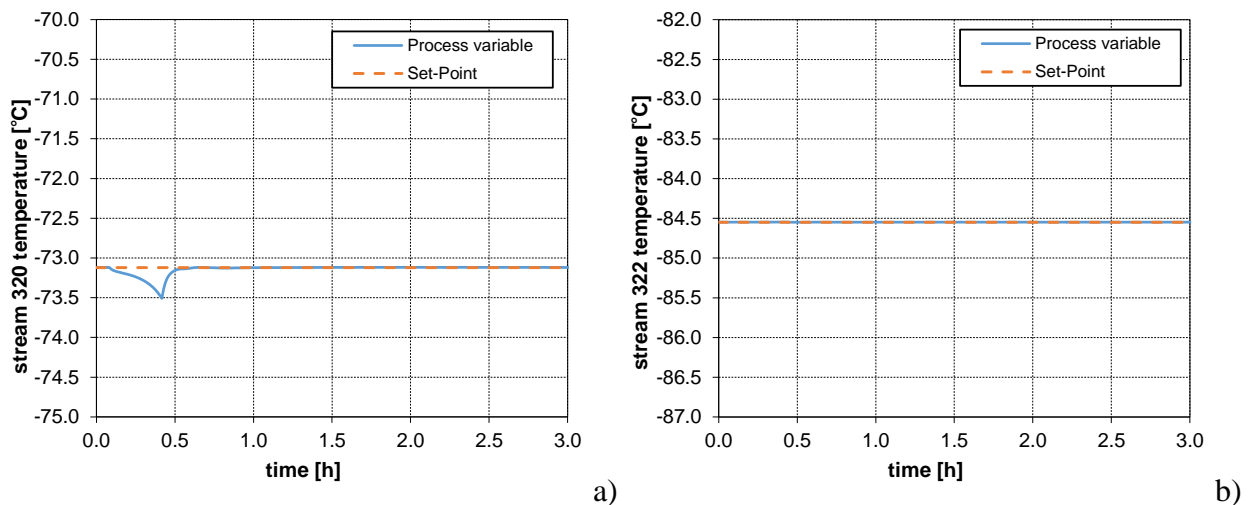


Figura 6.13. Andamento della temperatura delle due alimentazioni della colonna *C-302*: a) alimentazione vapore (corrente 320); b) alimentazione liquida (corrente 322).

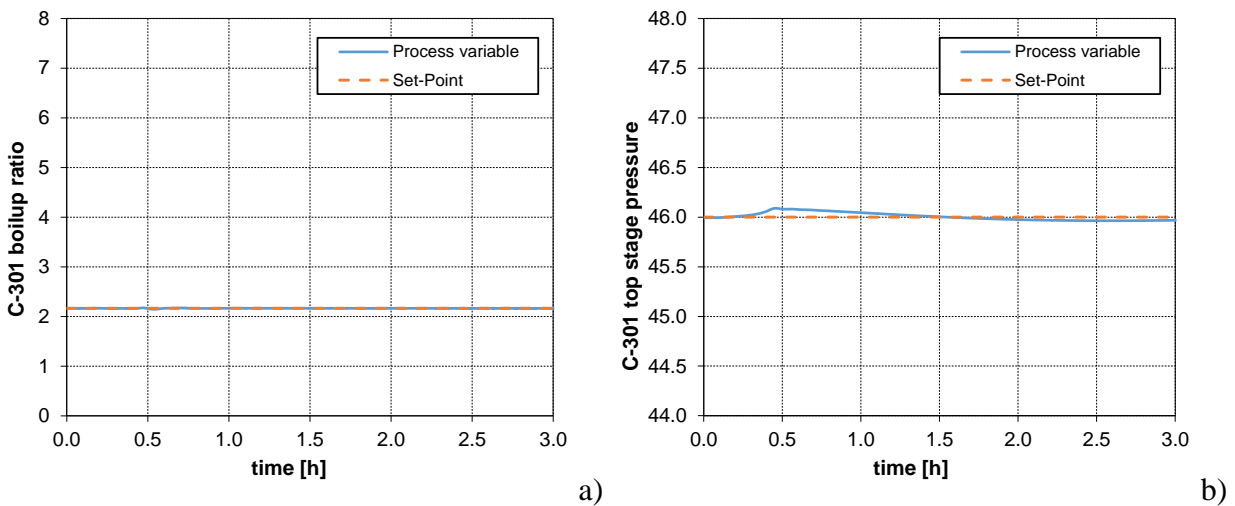


Figura 6.14. Andamento delle variabili controllate della colonna C-301: a) rapporto di *boilup*; b) pressione di testa.

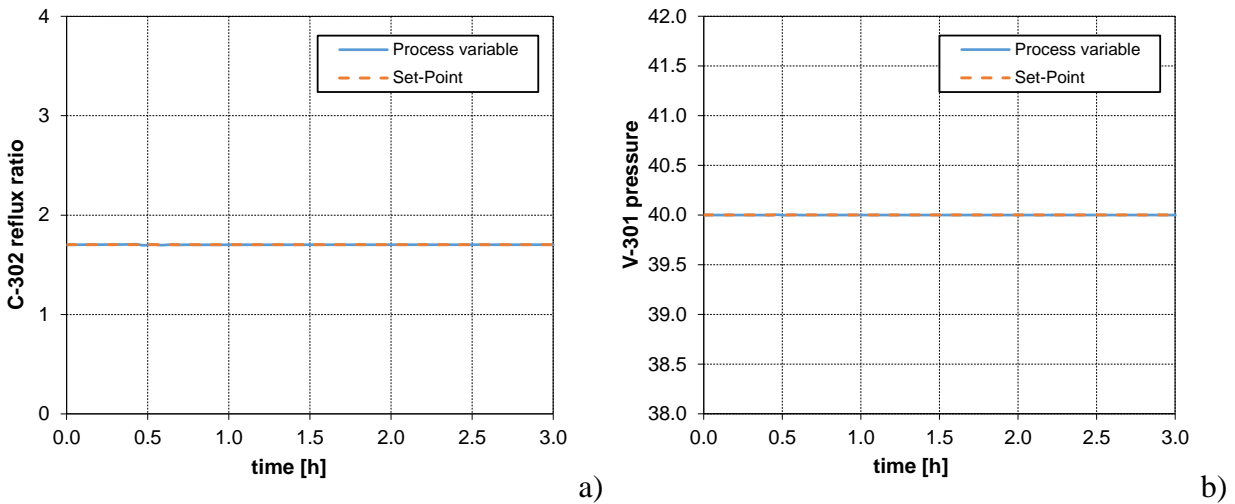


Figura 6.15. Andamento delle variabili controllate della colonna C-302: a) rapporto di riflusso; b) pressione nell'accumulatore di riflusso.

La valvola *VLV-319* tende a chiudersi permettendo il riscaldamento di una portata di vapore maggiore, in modo tale che il calore scambiato ritorni uguale a quello scambiato in condizioni di regime.

La pressione di testa della colonna *C-301* (Figura 6.14b) aumenta leggermente perché, riducendosi la potenza scambiata, l'alimentazione all'impianto cede meno calore aumentando il proprio titolo in vapore.

Anche le composizioni delle correnti prodotte dall'impianto (Figura 6.16) si mantengono costanti.

In definitiva, si può concludere che il processo è molto robusto in termini di variazioni, anche piuttosto repentine, del coefficiente di scambio dello scambiatore *E-303*.

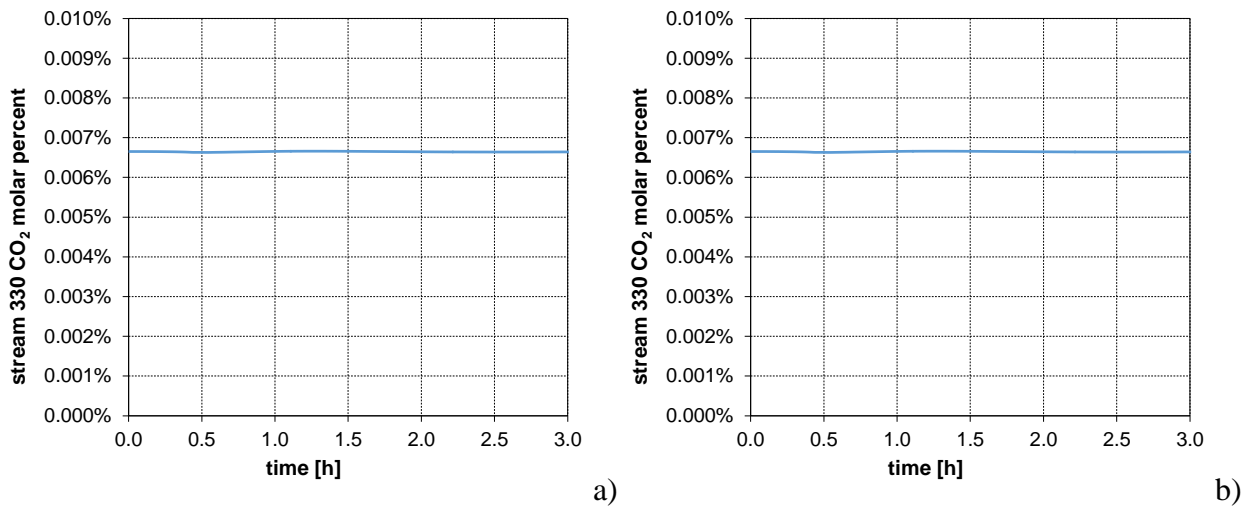


Figura 6.16. Purezza delle correnti prodotte dell'impianto: a) percentuale molare di CO₂ nel distillato; b) percentuale molare di metano nel residuo.

6.1.3 Aumento della concentrazione di CO₂ in alimentazione

Un aumento della concentrazione di CO₂ in alimentazione provoca un aumento del rischio di solidificazione. Dal momento che il gas alimentato all'impianto proviene da giacimenti o serbatoi a composizione pressoché uniforme, non dovrebbero verificarsi rapide variazioni del contenuto di CO₂ all'interno di esso (Tecnimont, 2014). Tuttavia, per completezza della trattazione si è scelto di studiare anche questo tipo di perturbazione. È stato imposto un aumento piuttosto modesto della frazione molare di anidride carbonica: circa il 2% molare in 30 minuti.

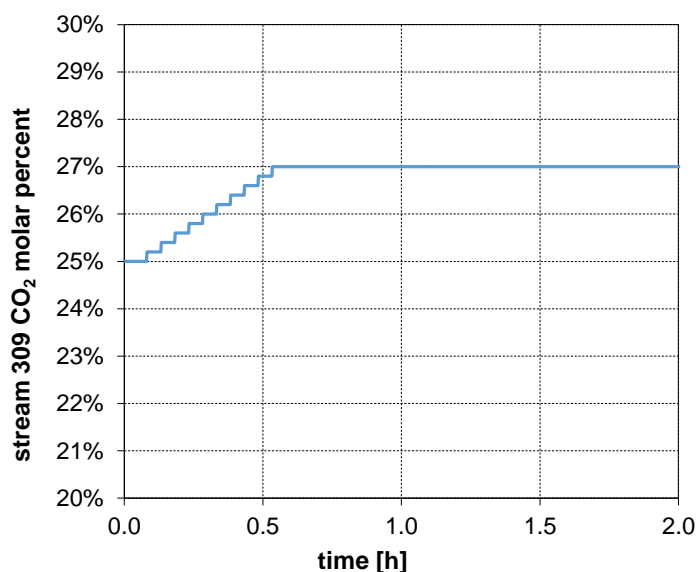


Figura 6.17. Aumento della percentuale molare di CO₂ in alimentazione.

Poiché l'oggetto "Transfer Function" non prevede la modifica delle frazioni molari, si è operato incrementando manualmente la frazione molare di CO₂ dello 0.2% ogni 3 minuti e riducendo di volta in volta la frazione di metano della stessa quantità. Come riportato in Figura 6.17 per la composizione di CO₂ si ottiene un andamento a gradini.

I risultati ottenuti sono riportati da Figura 6.18 a Figura 6.24.

L'aumento della composizione di CO₂ in alimentazione alla colonna C-301 induce una modifica delle condizioni di equilibrio. Essendo l'anidride carbonica più altobollente rispetto al metano, il profilo di temperatura in colonna (Figura 6.19a) tende a spostarsi verso valori più elevati. Di conseguenza la temperatura aumenta, seppur di poco, già a partire dagli istanti iniziali. Ciò si traduce in un aumento della temperatura dei vapori di testa della colonna C-301, che si ripercuote sulle temperature delle due alimentazioni della colonna C-302.

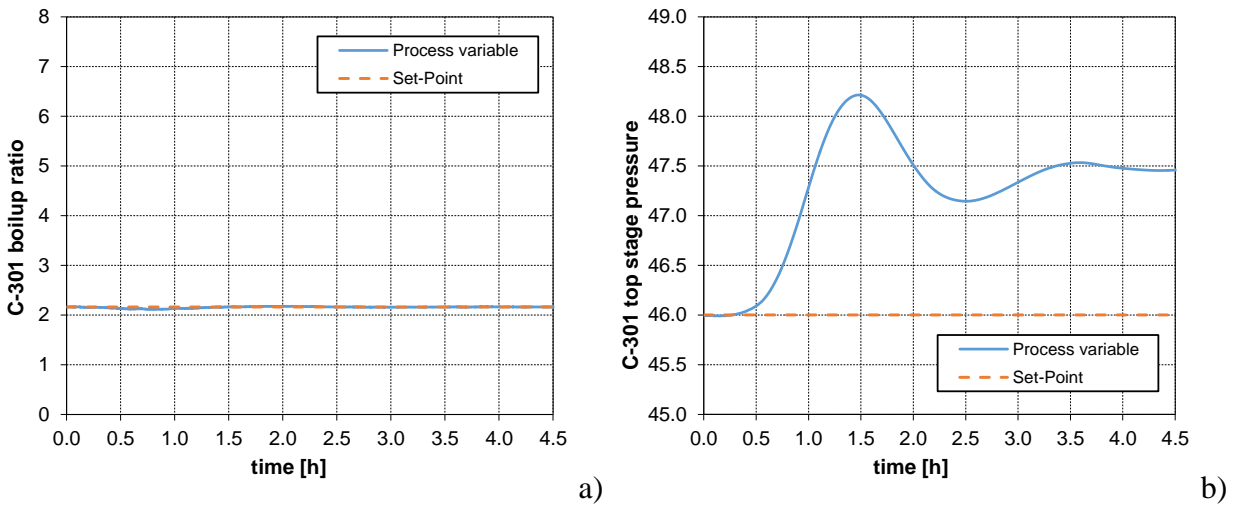


Figura 6.18. Andamento delle variabili controllate della colonna C-301: a) rapporto di *boilup*; b) pressione di testa.

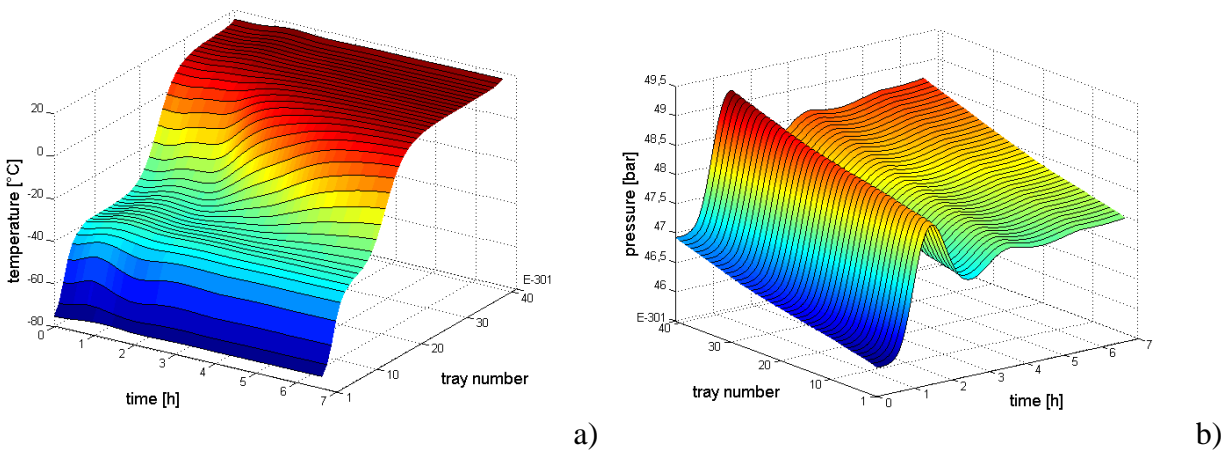


Figura 6.19. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.

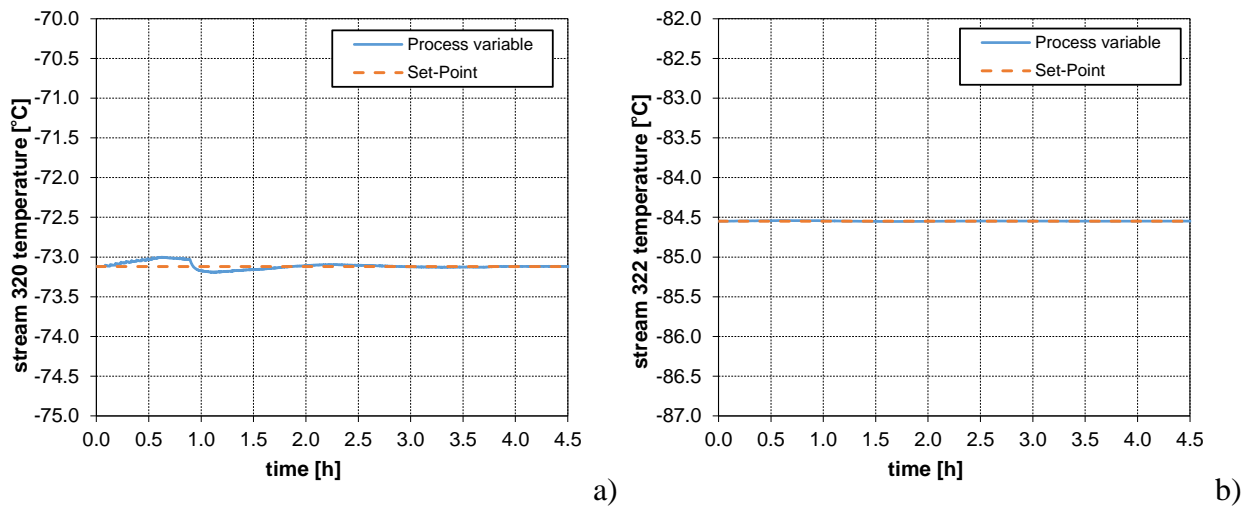


Figura 6.20. Andamento della temperatura delle due alimentazioni della colonna C-302: a) alimentazione vapore (corrente 320); b) alimentazione liquida (corrente 322).

Per queste due correnti, essendo la variazione di temperatura molto modesta, i controllori TC-320 e TC-322 sono in grado di mantenere i valori di temperatura ai loro valori prefissati. In particolare si osserva che la variazione di temperatura è minima per l'alimentazione vapore (Figura 6.20a), mentre non si hanno scostamenti osservabili per l'alimentazione liquida (Figura 6.20b).

L'aumento della quantità di CO₂ circolante nell'impianto provoca una diminuzione del ΔT_{freeze} sulla sezione più critica (Figura 6.21). Il sistema risponde riducendo l'apertura della valvola VLV-318, elemento finale di controllo per il ΔT_{freeze} , operando un calo della portata di vapore alimentato alla colonna C-302 e riportando di conseguenza il ΔT_{freeze} al valore di *set-point* prefissato.

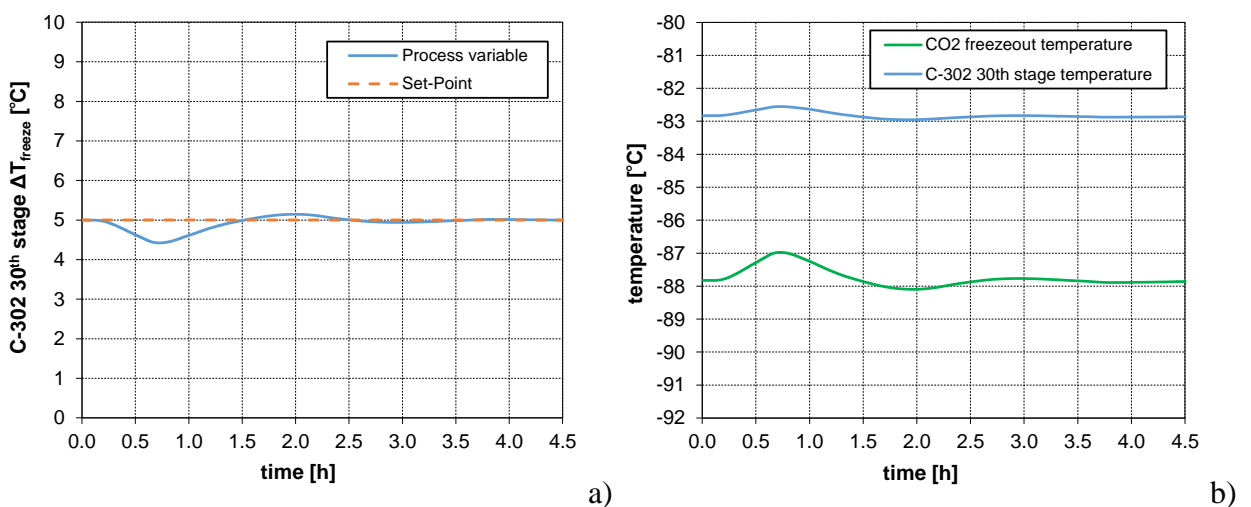


Figura 6.21. Condizioni di congelamento della CO₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.

Tuttavia ciò provoca una minor effetto di aspirazione di vapore dalla testa della colonna *C-301*, la cui pressione inizia a crescere in maniera rilevante (Figure 6.18b e 6.19b). Raggiunte le condizioni stazionarie essa ha valori più elevati rispetto al *set-point*: l'azione di comando del controllore della pressione di testa della colonna (*PC-C301*), resta saturata, e la valvola di regolazione *VLV-316* rimane completamente aperta, senza poter agire ulteriormente sul sistema.

La colonna di bassa pressione *C-302* non risente delle variazioni provocate dall'aumento della CO_2 : tutti i parametri si mantengono al loro valore di funzionamento a regime (Figure 6.22 e 6.23). Si possono osservare piccole variazioni solamente nei profili di temperatura (Figura 6.23a) e di pressione (Figura 6.23b) di fondo colonna. Esse sono coerenti con la variazione della temperatura dell'alimentazione vapore 320.

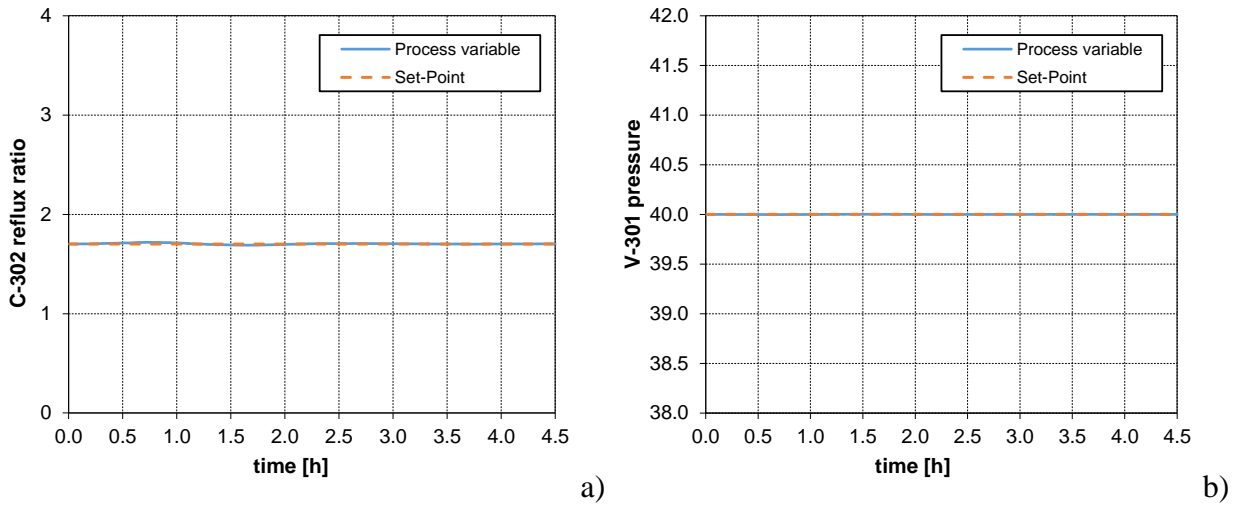


Figura 6.22. Andamento delle variabili controllate della colonna *C-302*: a) rapporto di riflusso; b) pressione nell'accumulatore di riflusso.

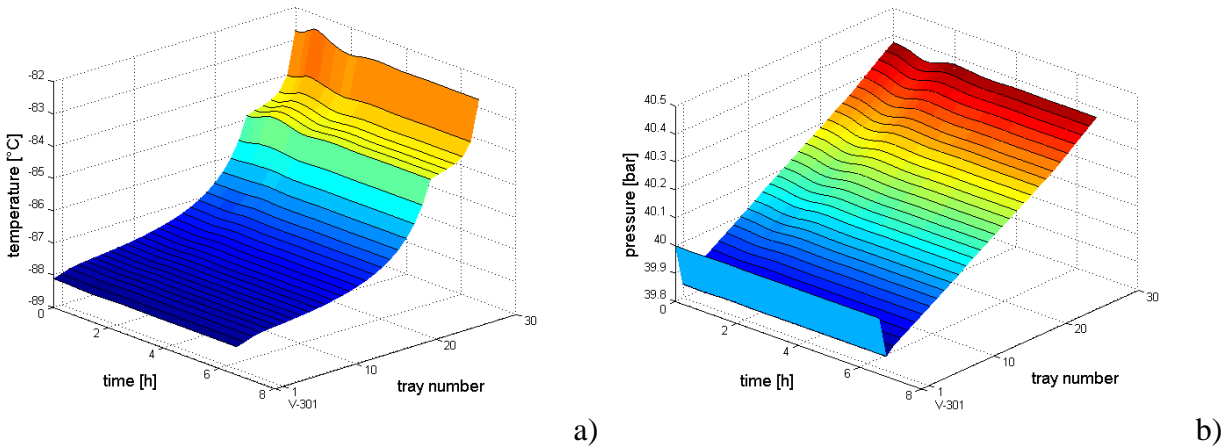


Figura 6.23. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna *C-302*.

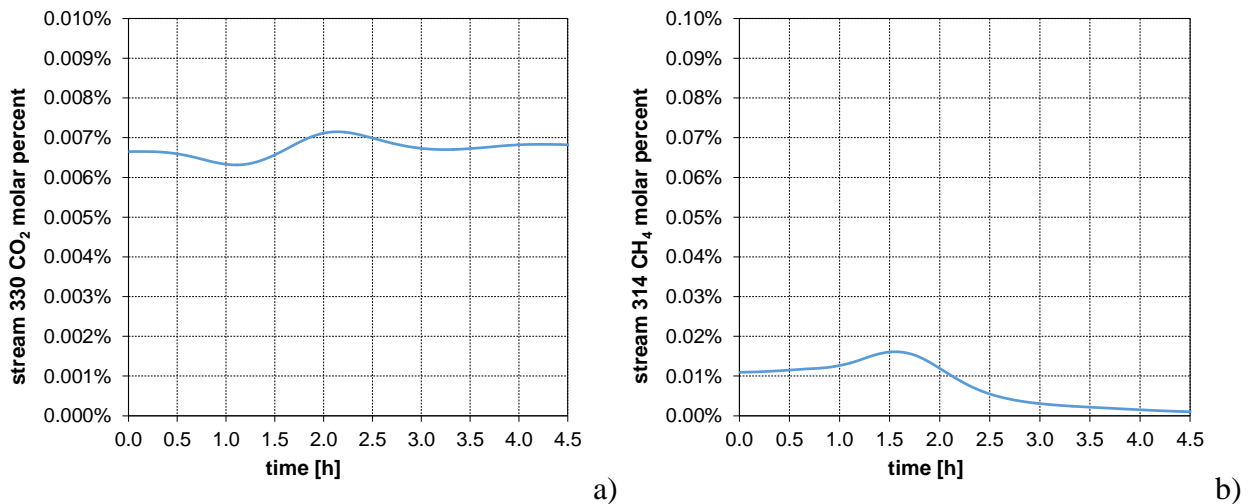


Figura 6.24. Purezza delle correnti prodotte dell’impianto: a) percentuale molare di CO₂ nel distillato; b) percentuale molare di metano nel residuo.

L’aumento della frazione molare di CO₂ in alimentazione ha scarso effetto sulla composizione del metano distillato (Figura 6.24a), mentre influenza a concentrazione del metano nella corrente 314: l’aumento della temperatura in colonna C-301 provoca una diminuzione della frazione del metano perso nel prodotto di coda (Figura 6.24b).

L’analisi di questo caso (e dei precedenti) ha evidenziato una forte robustezza del processo rispetto alla variazione delle condizioni operative. In tutti i casi è mantenuto un margine sufficientemente ampio dal punto di congelamento. Inoltre, seppure con tempi relativamente lunghi (in media 3 ore), si raggiungono sempre condizioni stazionarie prive di instabilità.

6.2 Scenari di malfunzionamento

Nei termini di questa trattazione, il malfunzionamento è inteso come un’avaria delle apparecchiature che prevedono l’apporto (o la cessione) di energia dall’esterno, seguita da una pronta riparazione da parte dell’operatore. Queste sono: il ribollitore E-301, il cooler E-302, il condensatore E-304, e le due pompe: di riflusso (P-302) e di ricircolo (P-301).

I malfunzionamenti vengono simulati imponendo variazioni delle potenze fornite (o rimosse) alle varie apparecchiature. In particolare, la singola avaria è simulata utilizzando nuovamente l’oggetto “Transfer Function”. Innanzitutto, viene disattivato il controllore che agisce sulla potenza oggetto dello studio. Dopodiché si assegna una rampa decrescente, con calo del 20%, al valore di tale potenza. La rampa decrescente dura 10 minuti, intervallo di tempo teoricamente necessario per l’avvenuta notifica del malfunzionamento e per il conseguente intervento dell’operatore. La riparazione è simulata lasciando il sistema nelle nuove condizioni per 5 minuti e assegnando una rampa crescente,

della durata di 10 minuti, che riporti la potenza al suo valore di funzionamento a regime. Infine si accende nuovamente il controllore, osservando la risposta del processo.

6.2.1 Malfunzionamento del ribollitore E-301

Nel processo reale il ribollitore funziona assorbendo calore da una miscela di acqua e glicol. La simulazione del malfunzionamento del ribollitore può essere rappresentativa di un calo della portata di fluido riscaldante.

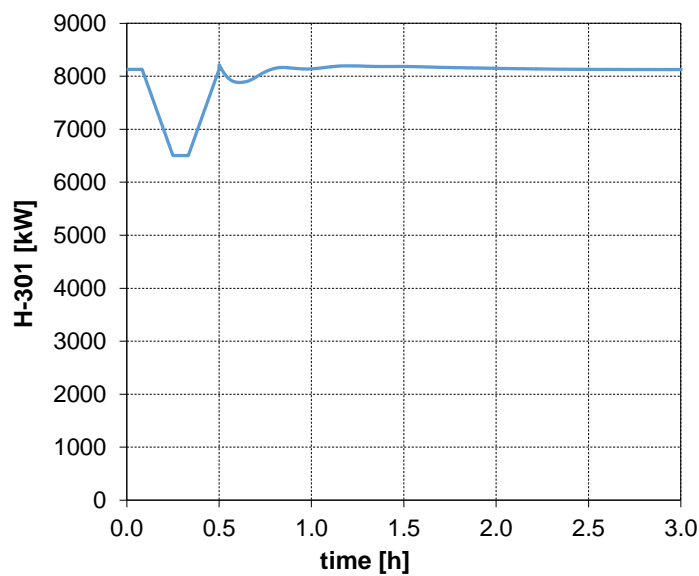


Figura 6.25. Malfunzionamento del ribollitore E-301.

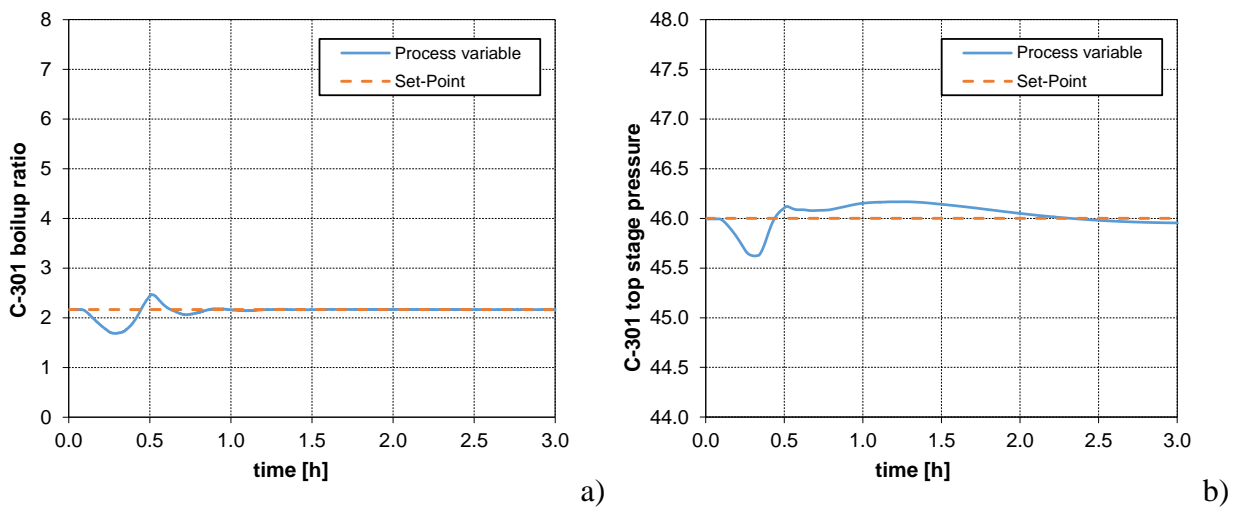


Figura 6.26. Andamento delle variabili controllate della colonna C-301: a) rapporto di *boilup*; b) pressione di testa.

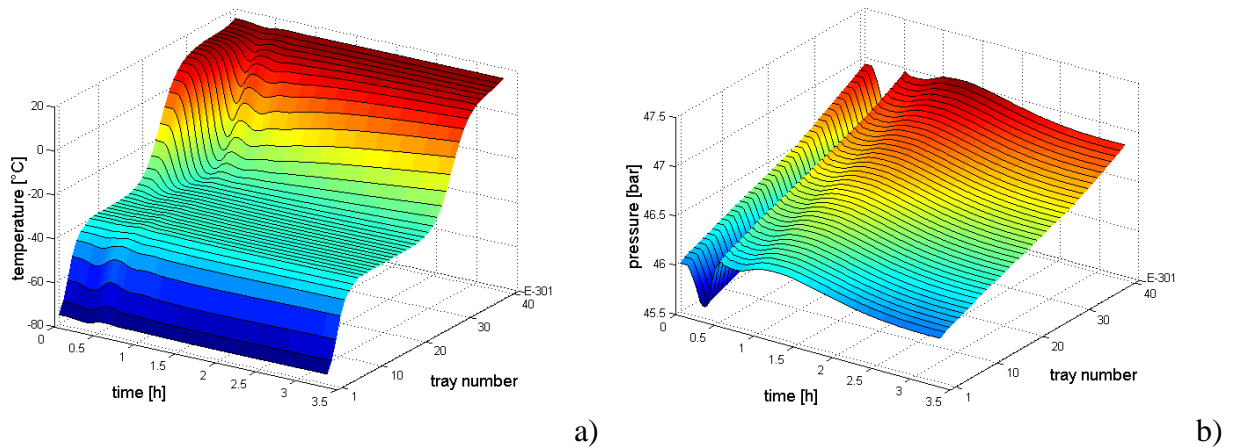


Figura 6.27. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.

Come viene mostrato in Figura 6.25, il disturbo è effettuato agendo sul *duty H-301* fornito al ribollitore. Al termine della rampa di risalita si può osservare una rapida inversione dell'andamento della potenza termica. Questo comportamento viene osservato anche nei casi seguenti ed è dovuto alla riaccensione del controllore che manipola la potenza in gioco.

È logico affermare che, al diminuire della potenza termica fornita al ribollitore, diminuisce la portata evaporante all'interno di quest'ultimo. Questo provoca un calo del rapporto di *boilup* (Figura 6.26a). La diminuzione della portata evaporante comporta una riduzione della quantità di vapore circolante in colonna, con conseguente abbassamento della pressione: Figure 6.26b) e 6.27b). La riduzione della potenza termica è ovviamente associata anche ad un calo della temperatura sul fondo della colonna C-301 (Figura 6.27a).

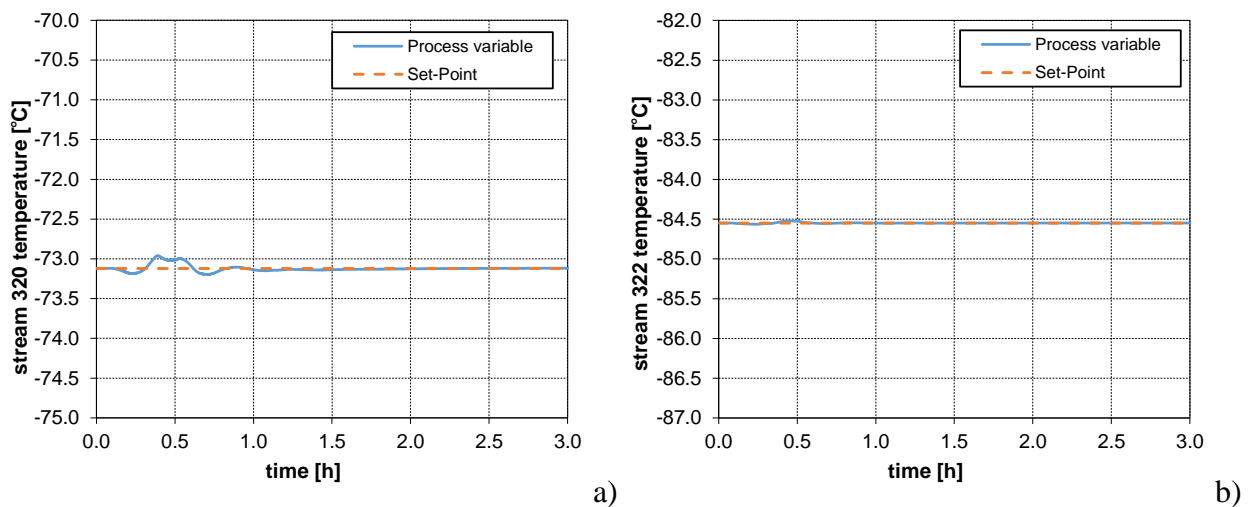


Figura 6.28. Andamento della temperatura delle due alimentazioni della colonna C-302: a) alimentazione vapore (corrente 320); b) alimentazione liquida (corrente 322).

Le temperature delle due alimentazioni alla colonna C-302 vengono mantenute molto bene dai rispettivi controllori (Figura 6.28). Le piccole variazioni che esse subiscono sono coerenti con l'andamento del *duty* al ribollitore e, conseguentemente, della portata di vaporizzato.

Come si può osservare nelle Figure 6.29 e 6.30, gli effetti del malfunzionamento del ribollitore sono minimi in testa alla colonna di bassa pressione C-302: il rapporto di riflusso (Figura 6.29a) e la pressione nell'accumulatore (Figura 6.29b) praticamente si mantengono in condizioni stazionarie. Sul fondo della colonna C-302, invece, la temperatura (Figura 6.30a) risente della diminuzione della portata di vapore proveniente dalla colonna di alta pressione e varia in accordo con essa.

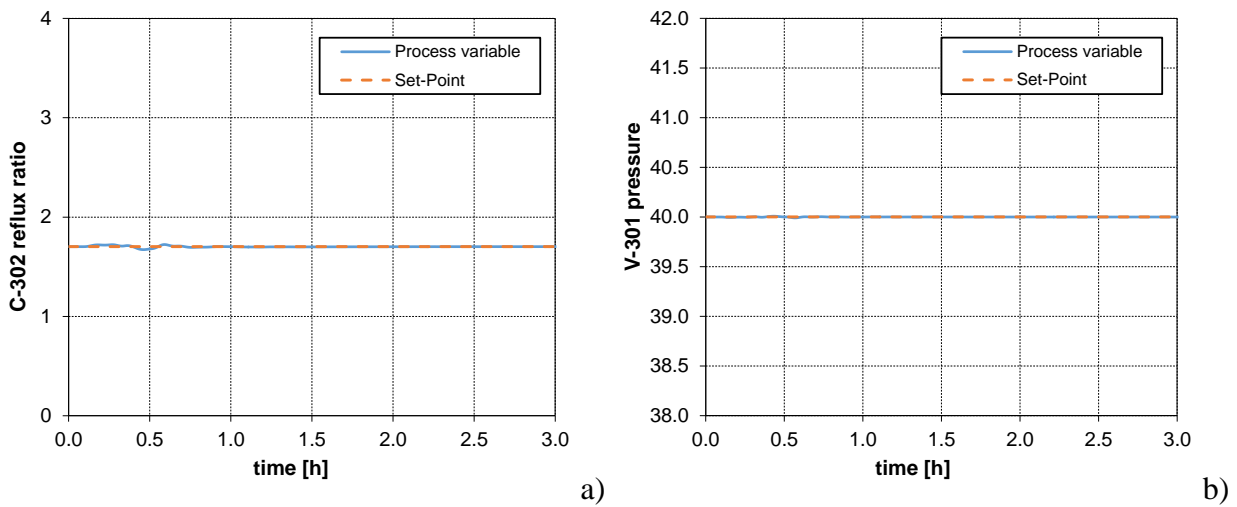


Figura 6.29. Andamento delle variabili controllate della colonna C-302: a) rapporto di riflusso; b) pressione nell'accumulatore di riflusso.

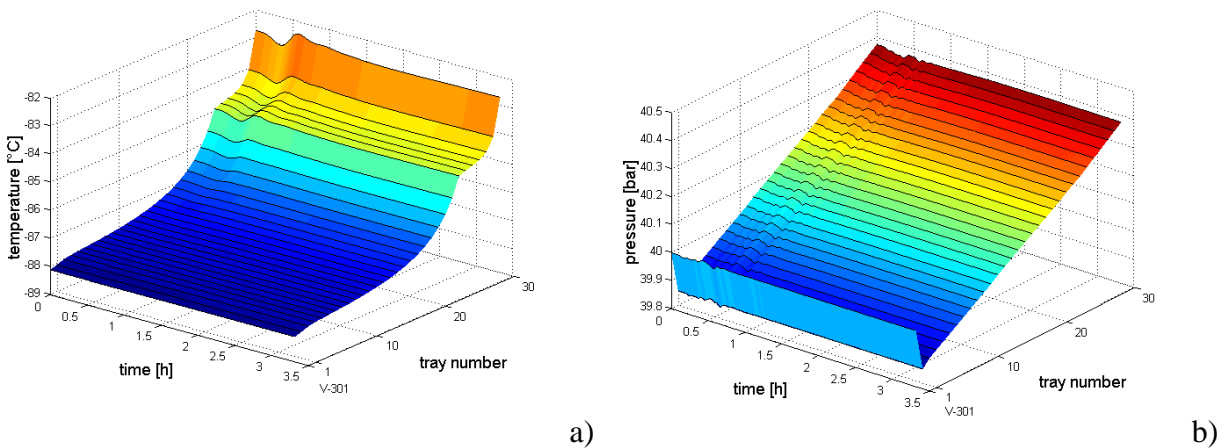


Figura 6.30. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.

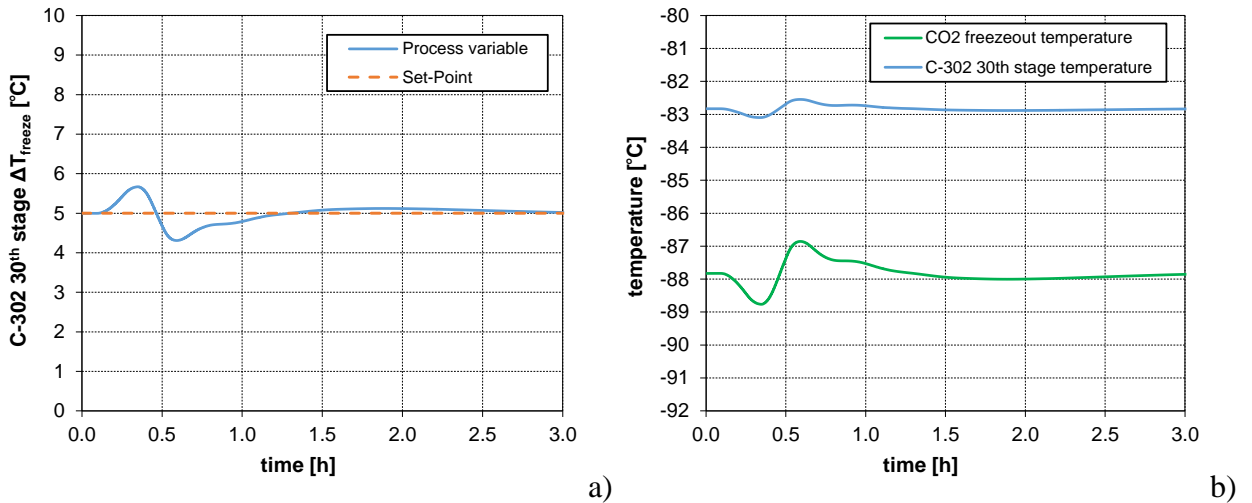


Figura 6.31. Condizioni di congelamento della CO₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.

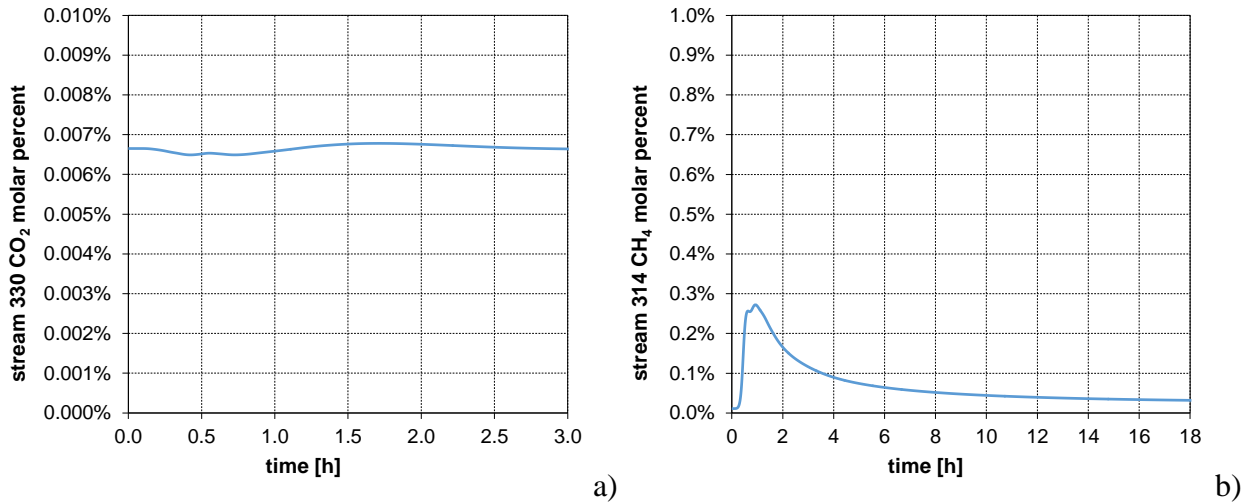


Figura 6.32. Purezza delle correnti prodotte dell'impianto: a) percentuale molare di CO₂ nel distillato; b) percentuale molare di metano nel residuo.

Per quanto riguarda la verifica dell'assenza di solidificazione, il controllore del ΔT_{freeze} è in grado di mantenere tale parametro in vicinanza del valore prefissato (Figura 6.31). Inizialmente il ΔT_{freeze} aumenta a causa della diminuzione di vapore proveniente dalla colonna di alta pressione. Tale fenomeno, oltre a diminuire il contenuto di CO₂ alimentata in colonna, riduce lo *stripping* del metano, che rimane in fase liquida incrementando la solubilità della CO₂.

Dal momento che la testa della colonna di bassa pressione si mantiene in condizioni prossime al regime stazionario, anche la composizione del distillato rimane pressoché costante (Figura 6.32a). Di contro, la diminuzione della temperatura sul fondo della colonna di alta pressione riduce la vaporizzazione del metano, la cui frazione molare all'interno del prodotto di coda subisce un incremento. Si osservi come essa raggiunga condizioni stazionarie in un tempo molto più lungo

rispetto a quello delle altre variabili del processo. Inoltre non si riporta esattamente al valore iniziale. Questi ultimi aspetti possono essere dovuti sia al fatto che il profilo di pressione in colonna non si riporta esattamente al valore originario, in associazione al mancata esecuzione della modifica suggerita dal “*Dynamics Assistant*”: *tray section pressure profile needs attention*, descritta nel Capitolo V, sia all’installazione del controllore sul rapporto di *boilup*, che lascia il sistema più svincolato rispetto al classico controllo della temperatura.

6.2.2 Malfunzionamento del cooler E-302

Il malfunzionamento del *cooler E-302* può essere associato ad una riduzione dell’apporto di fluido refrigerante. Anche in questo caso, al termine della rampa di risalita, si riaccende il controllore (Figura 6.33). Se si assegna una variazione del 20% come per il caso precedente, dopo circa mezzora, si raggiungono condizioni di congelamento. È stata imposta una variazione ridotta, pari al 10% del valore della potenza termica rimossa in condizioni stazionarie, e sono stati riportati i fenomeni che portano al congelamento nel caso in cui si simuli una variazione del 20%.

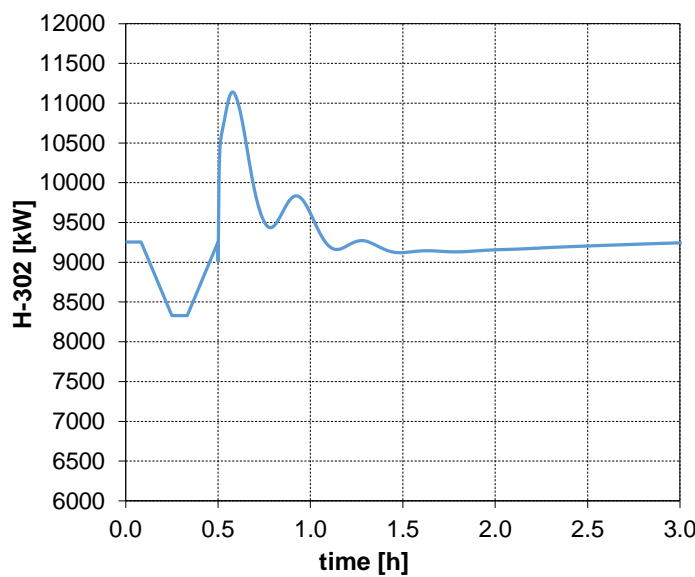


Figura 6.33. Malfunzionamento del *cooler E-302*.

Analogamente ai casi precedenti vengono diagrammati i parametri di interesse del processo. Si osservino innanzitutto gli andamenti del ΔT_{freeze} e della temperatura di congelamento della sezione critica, riportate in Figura 6.34. La riduzione del *duty* rimosso dallo scambiatore *E-302* è associata sia ad un aumento della temperatura dell’alimentazione liquida 322, che ad una mancata liquefazione

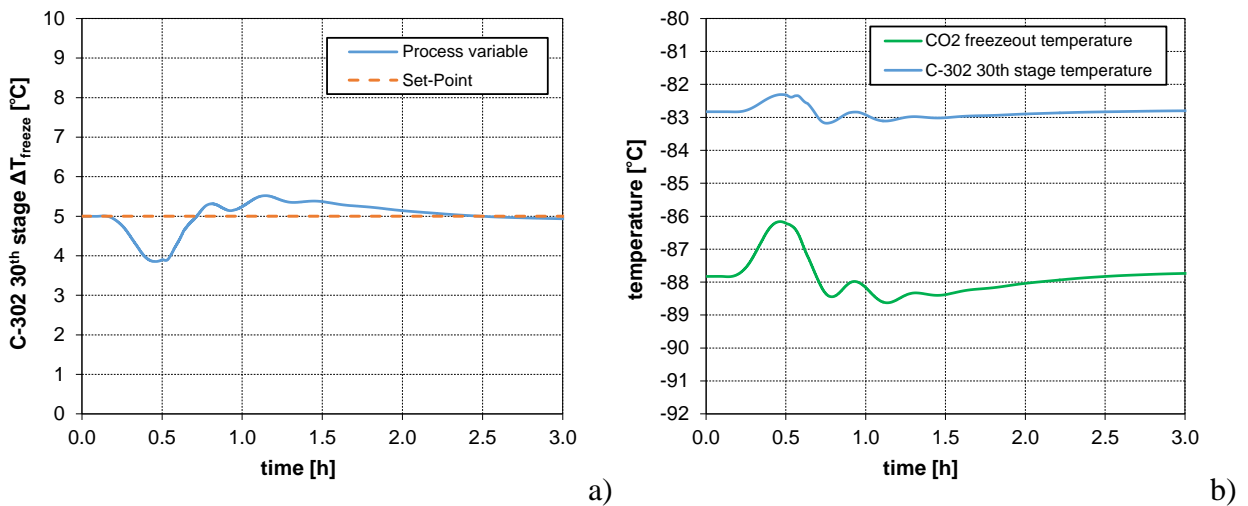


Figura 6.34. Condizioni di congelamento della CO₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.

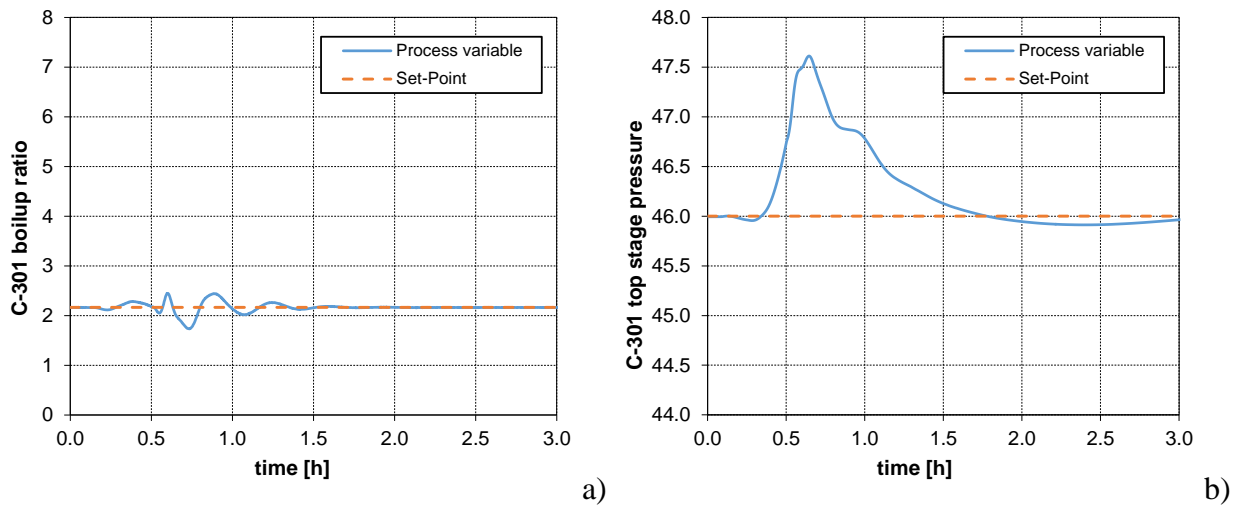


Figura 6.35. Andamento delle variabili controllate della colonna C-301: a) rapporto di *boilup*; b) pressione di testa.

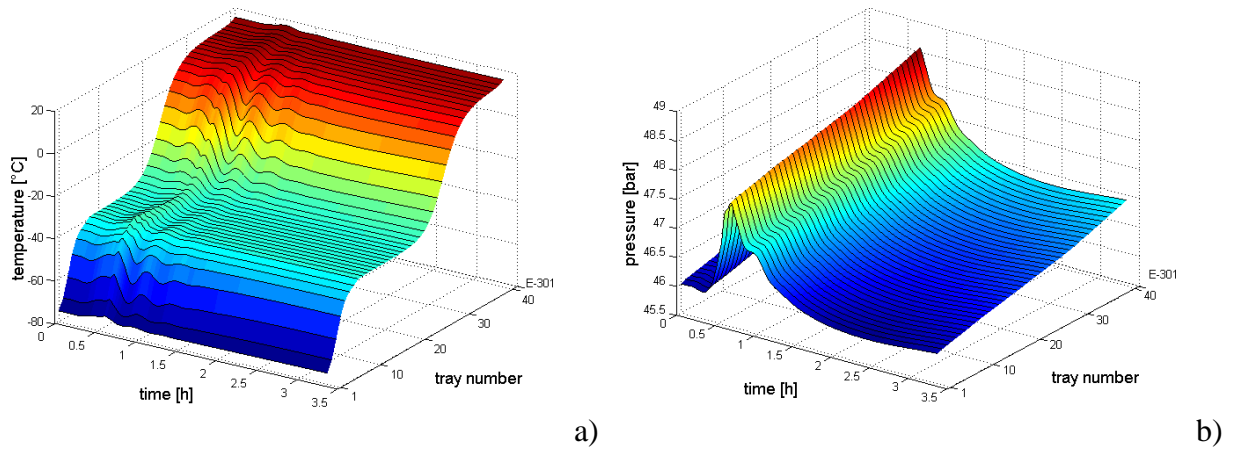


Figura 6.36. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.

di parte della stessa, con conseguente aumento del titolo in vapore. Di conseguenza, riducendosi la quantità di liquido ricco in metano circolante in colonna, si riduce la diluizione della CO₂ presente sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione ed il ΔT_{freeze} diminuisce.

A fronte del calo del ΔT_{freeze} , l'azione di controllo agisce riducendo l'apertura della valvola VLV-318, generando, come nel caso precedente, un aumento della pressione nella colonna C-301 (Figure 6.35b e 6.36b). Il picco di pressione di testa corrisponde ad un minimo del valore del rapporto di *boilup* (Figura 6.35a): la portata di vapore circolante in colonna, infatti, è proporzionale, oltre che al *duty* fornito al ribollitore, anche al gradiente di pressione in colonna. Ciò influisce sul profilo di temperatura in colonna C-301 (Figura 6.36) che subisce un calo.

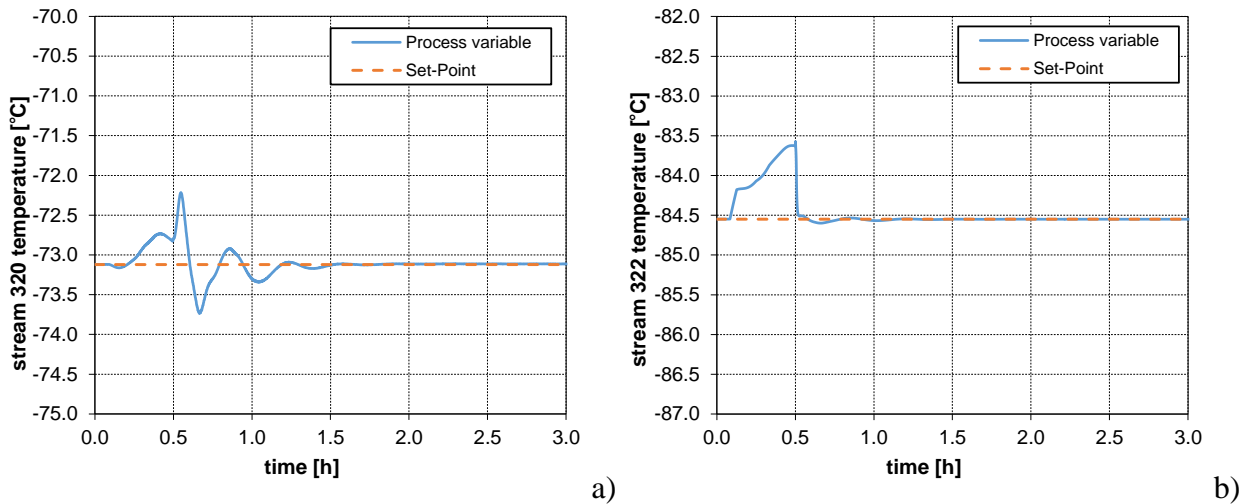


Figura 6.37. Andamento della temperatura delle due alimentazioni della colonna C-302: a) alimentazione vapore (corrente 320); b) alimentazione liquida (corrente 322).

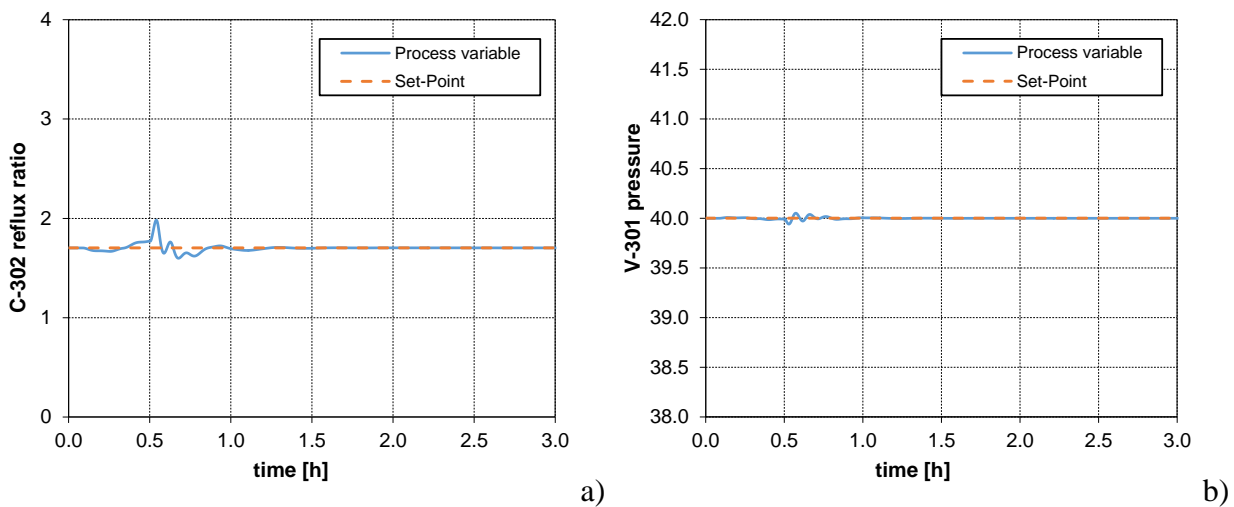


Figura 6.38. Andamento delle variabili controllate della colonna C-302: a) rapporto di riflusso; b) pressione nell'accumulatore di riflusso.

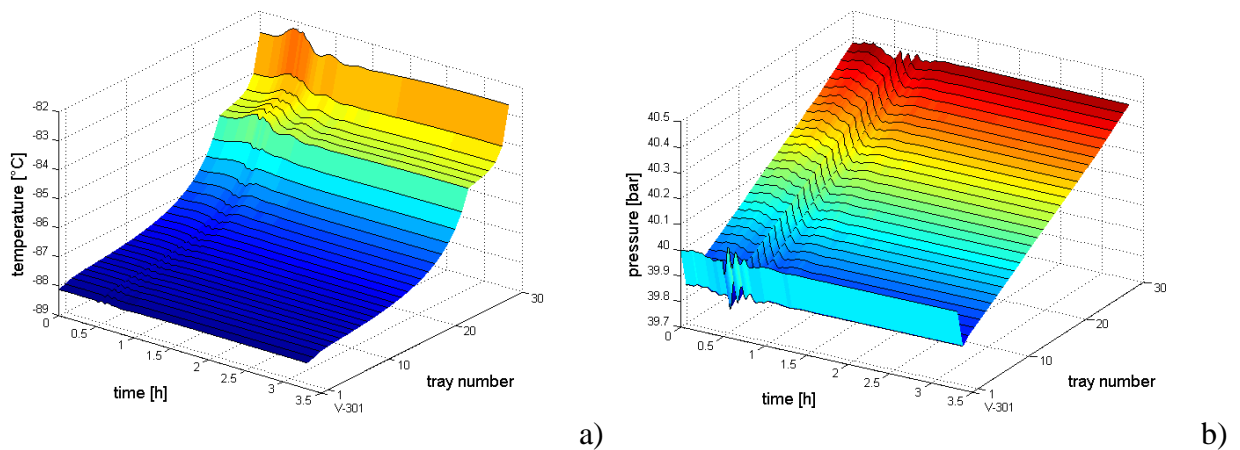


Figura 6.39. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.

Come descritto precedentemente, la temperatura dell'alimentazione liquida della colonna di bassa pressione aumenta, dopodiché si riporta bruscamente al valore di *set-point* per effetto dell'azione di controllo (Figura 6.37b). L'aumento di temperatura dell'alimentazione liquida si ripercuote sulla temperatura di fondo colonna della colonna di bassa pressione (Figura 6.39a), sulla temperatura dei vapori di testa della colonna di alta pressione C-301 e quindi dell'alimentazione vapore della colonna C-302 (Figura 6.37a). Il rapporto di riflusso della colonna di bassa pressione subisce un piccolo incremento a causa della riduzione della portata di vapore circolante in essa (parziale chiusura della valvola VLV-318) e quindi dei vapori di distillato. La pressione in colonna C-302 oscilla con ampiezze molto ridotte ed è mantenuta bene dal relativo controllore (Figure 6.38b e 6.39b).

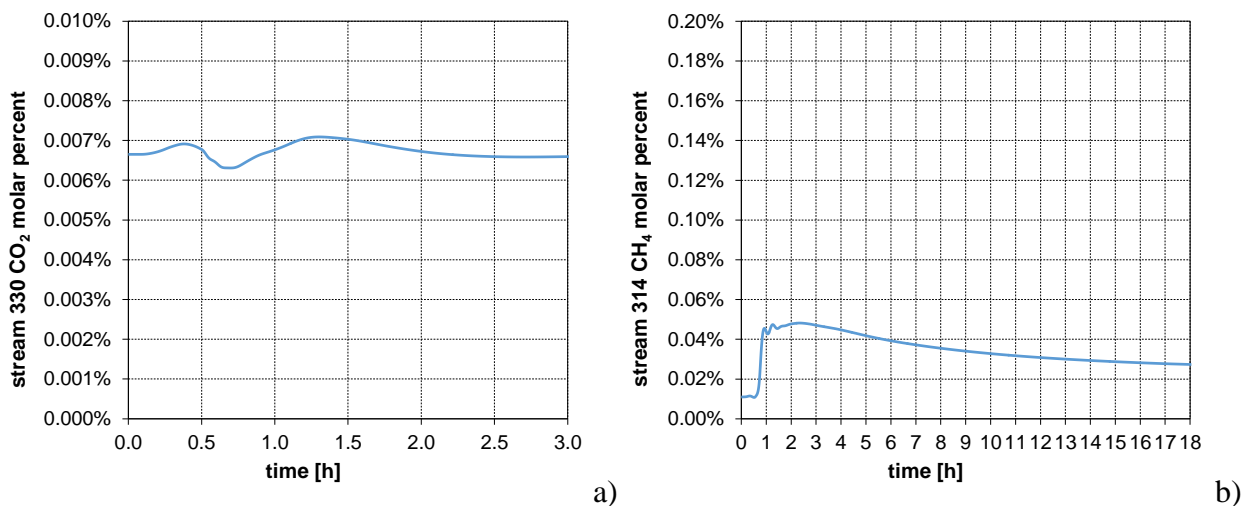


Figura 6.40. Purezza delle correnti prodotte dell'impianto: a) percentuale molare di CO₂ nel distillato; b) percentuale molare di metano nel residuo.

Anche per questo scenario, essendo ridotte le variazioni in testa alla colonna di bassa pressione, la purezza del distillato si mantiene quasi inalterata (Figura 6.40a). La percentuale di metano presente nel prodotto di coda, aumenta in concomitanza dell'aumento di pressione nella colonna *C-301*, che spinge il metano ad essere assorbito in fase liquida. Dopodiché, per i motivi già discussi nel caso precedente, si assesta ad un valore stazionario diverso rispetto a quello iniziale.

6.2.3 Malfunzionamento del condensatore E-304

Analogamente al caso precedente il malfunzionamento del condensatore *E-304* può essere associato ad un mancato apporto di fluido refrigerante. In Figura 6.41a) è riportato l'andamento della potenza termica rimossa dal condensatore. Anche in questo caso, la discontinuità presente al termine della rampa di risalita è dovuta all'accensione del controllore. In particolare il *duty* al condensatore costituisce la variabile manipolata per il controllo del livello dell'accumulatore di riflusso *V-301*, di conseguenza quest'ultimo subirà una variazione simile a quella del *duty* (Figura 6.41b).

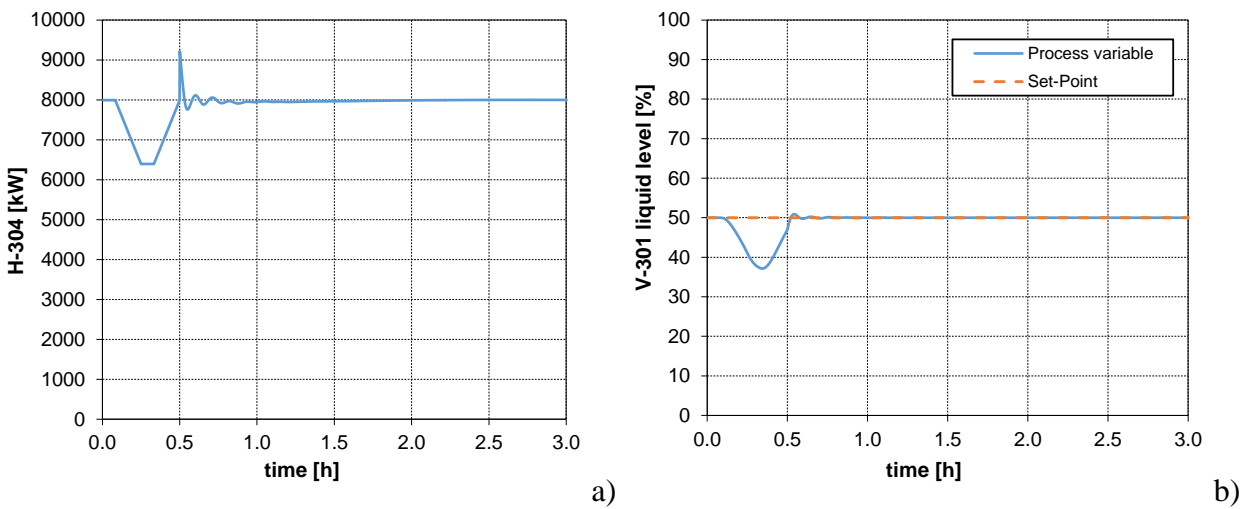


Figura 6.41. a) malfunzionamento del condensatore *E-304*; b) andamento del livello di liquido nell'accumulatore di riflusso *V-301*.

Come nei casi precedenti si riportano gli andamenti delle variabili di interesse.

L'abbassamento del *duty* al condensatore comporta che i vapori di testa della colonna *C-302* vengano liquefatti in minor quantità. Per mantenere la pressione nell'accumulatore di riflusso, il relativo controllore agisce aprendo la valvola *VLV-330*, incrementando la portata dei vapori di distillato. Questi, prima di abbandonare l'impianto, entrano nello scambiatore *E-305* assorbendo calore dall'alimentazione dell'impianto. Quindi, l'aumento della portata di distillato induce una

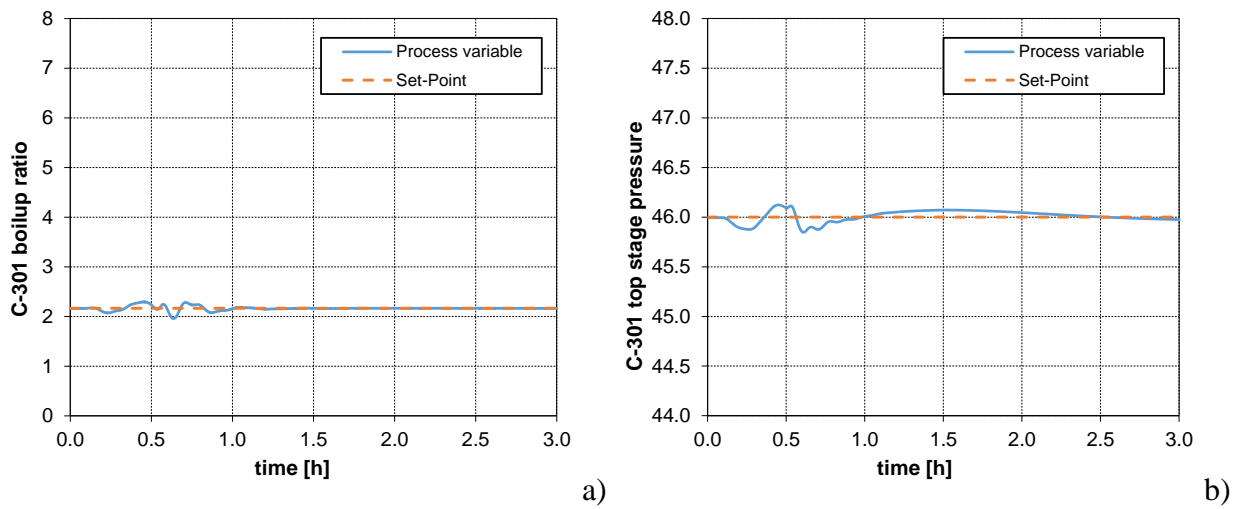


Figura 6.42. Andamento delle variabili controllate della colonna C-301: a) rapporto di *boilup*; b) pressione di testa.

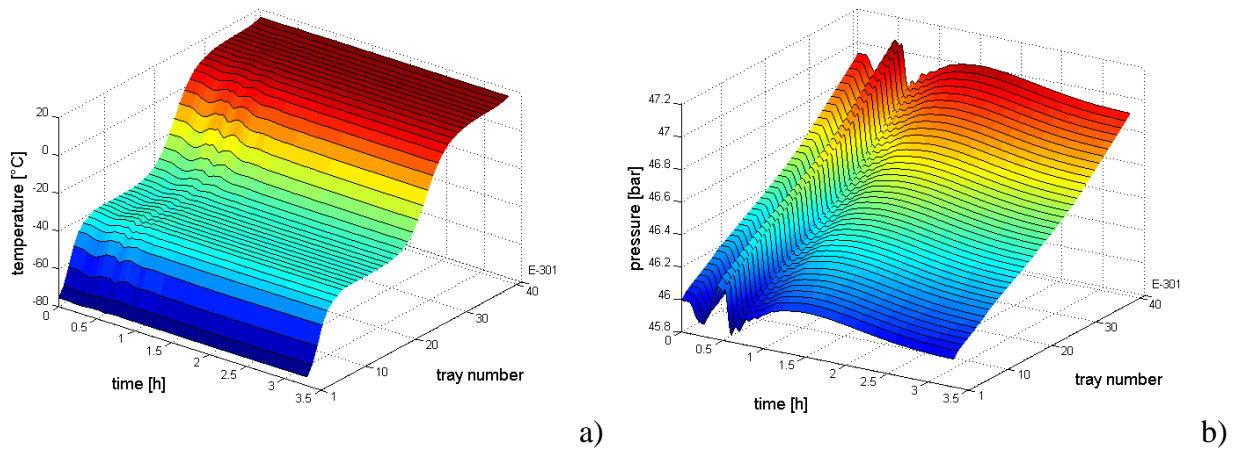


Figura 6.43. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.

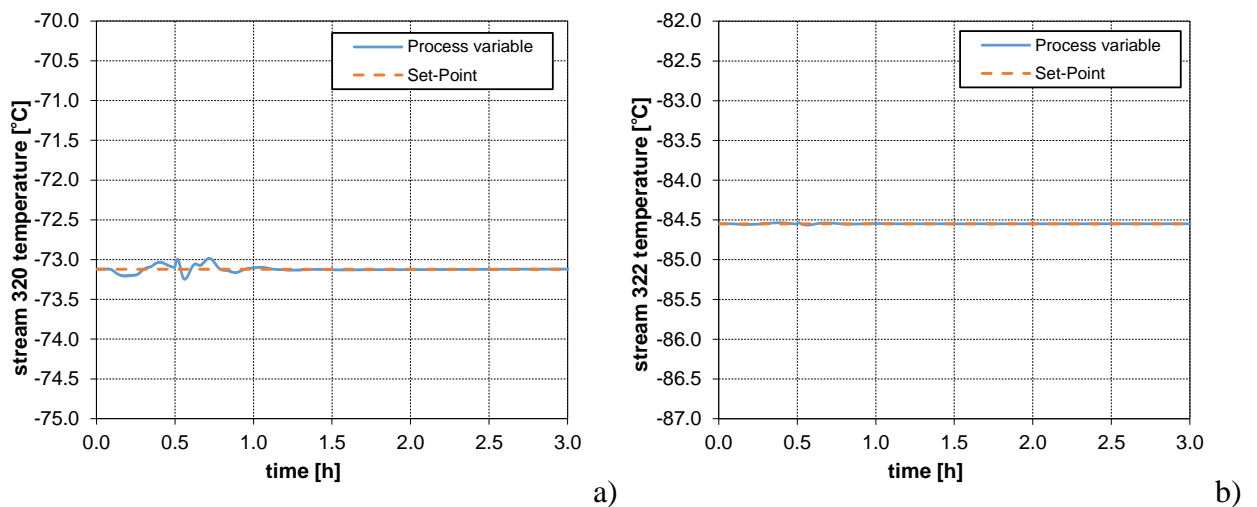


Figura 6.44. Andamento della temperatura delle due alimentazioni della colonna C-302: a) alimentazione vapore (corrente 320); b) alimentazione liquida (corrente 322).

diminuzione della temperatura dell'alimentazione in ingresso alla colonna C-301, ed una diminuzione del suo titolo in vapore. Come si può osservare nelle Figure 6.42b) e 6.43b), l'aumento della frazione di liquido in alimentazione genera un leggero abbassamento della pressione in colonna, il cui andamento influisce, seppur in maniera molto ridotta, sul rapporto di *boilup* (Figura 6.42a) e sulla temperatura in colonna (Figura 6.43a).

Poiché lo scambiatore E-303 è posizionato a valle dello scambiatore E-305, la temperatura dell'alimentazione vapore della colonna C-302, scambiando con una corrente a temperatura più bassa, inizialmente subisce anch'essa una leggera riduzione di temperatura (Figura 6.44a), mentre le oscillazioni successive sono dovute all'azione del controllore. La temperatura dell'alimentazione liquida è mantenuta al suo valore di *set-point* (Figura 6.44b).

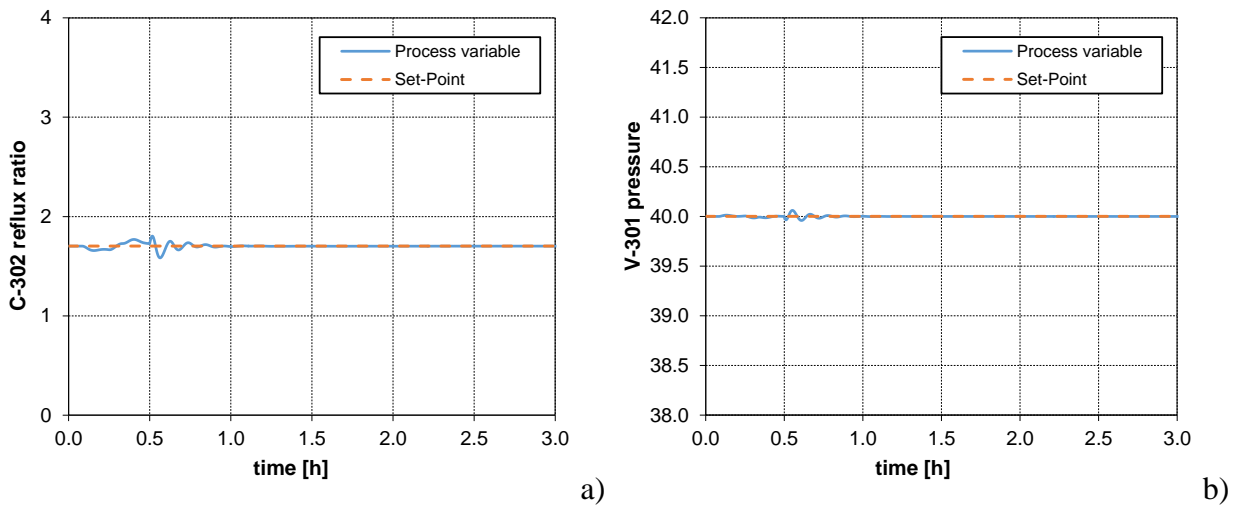


Figura 6.45. Andamento delle variabili controllate della colonna C-302: a) rapporto di riflusso; b) pressione nell'accumulatore di riflusso.

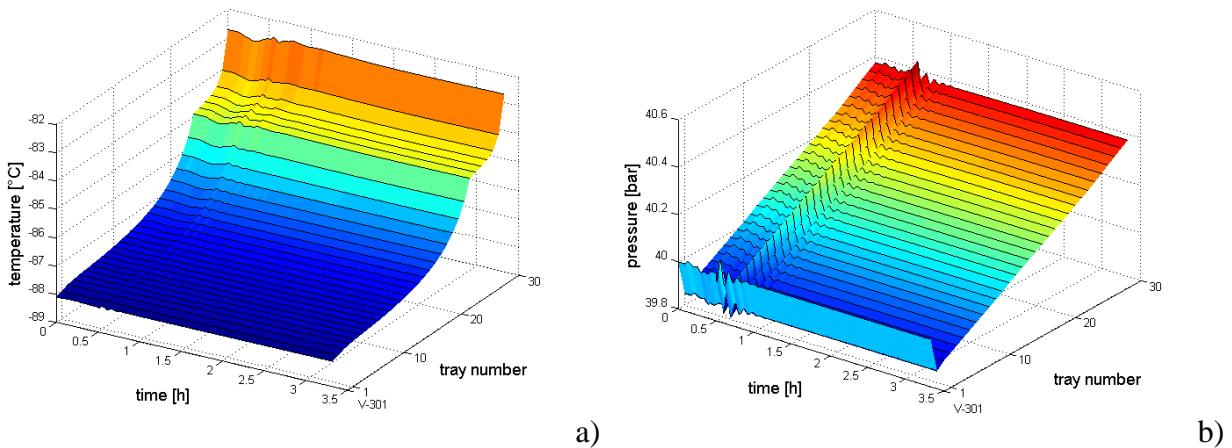


Figura 6.46. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.

Benché il livello di liquido nell'accumulatore di riflusso diminuisca, il rapporto di riflusso e la pressione della colonna C-302 vengono mantenuti dai relativi controllori. Di conseguenza non si osservano variazioni rilevanti (Figure 6.45 e 6.46). Le piccole variazioni della temperatura di fondo colonna (Figura 6.46a) sono associabili all'andamento della temperatura della corrente 320 (Figura 6.44a).

Poiché, come descritto precedentemente, aumenta la portata dei vapori di distillato, per mantenere il rapporto di riflusso al valore prefissato, il relativo controllore opera incrementando la portata di liquido prelevata dall'accumulatore di riflusso V-301. L'introduzione in colonna di una maggiore quantità di liquido ricco in metano aumenta la diluizione della CO₂. Di conseguenza la temperatura

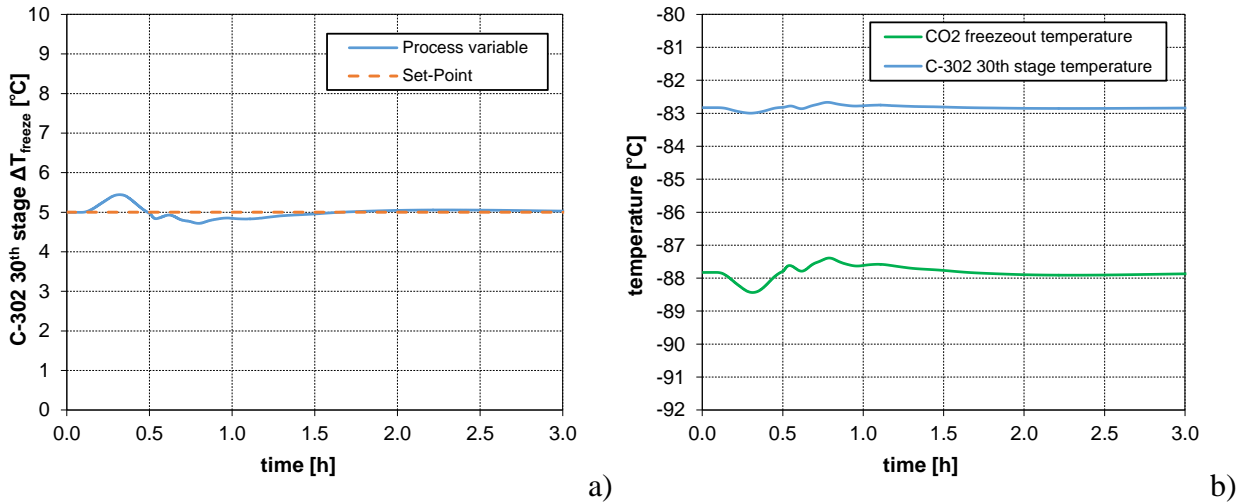


Figura 6.47. Condizioni di congelamento della CO₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.

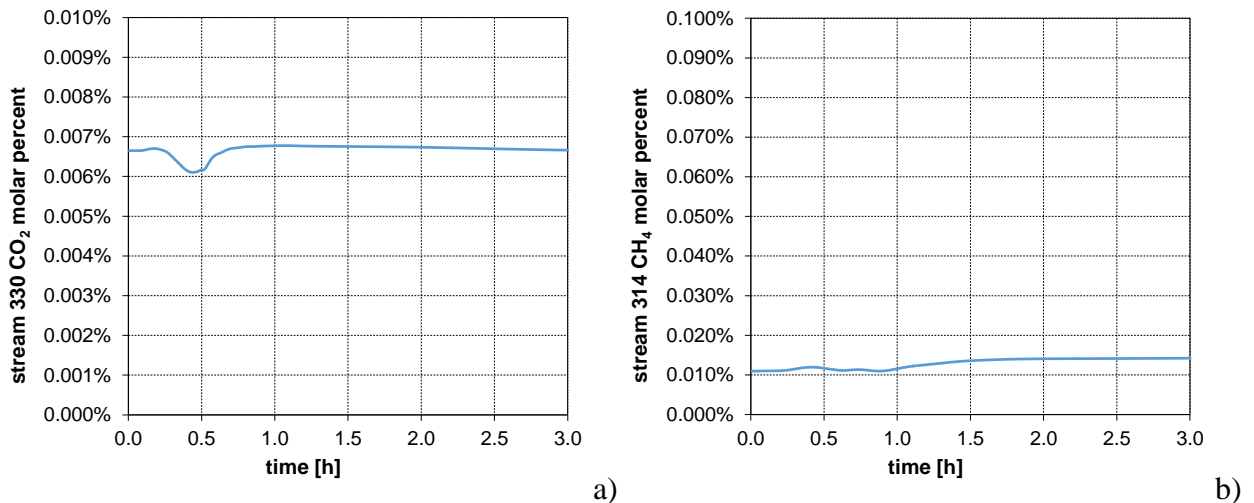


Figura 6.48. Purezza delle correnti prodotte dell'impianto: a) percentuale molare di CO₂ nel distillato; b) percentuale molare di metano nel residuo.

di congelamento si abbassa ed il ΔT_{freeze} tende ad aumentare (Figura 6.47). Per quanto riguarda la purezza del prodotto di testa essa risente dell'aumento della portata del riflusso, divenendo più ricca in metano (Figura 6.48a). La composizione della corrente liquida in coda (Figura 6.48b) si mantiene inalterata coerentemente alle ridotte variazioni dei profili di temperatura e pressione nella colonna C-301.

6.2.4 Malfunzionamento della pompa di riflusso P-302

Il malfunzionamento della pompa P-302 può essere provocato da un calo della potenza fornita. La Figura 6.49 mostra l'andamento della potenza fornita alla pompa, con la consueta variazione dell'andamento al termine della rampa di risalita, associata alla riaccensione del controllore.

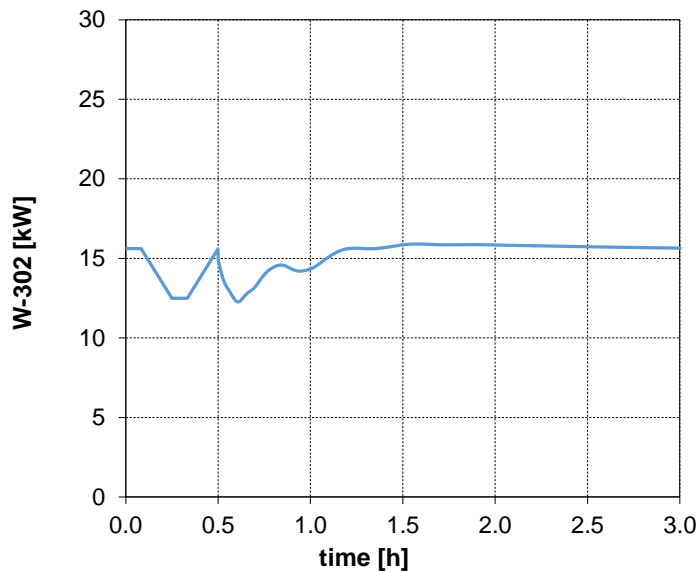


Figura 6.49. Malfunzionamento della pompa P-302.

Il calo della potenza fornita alla pompa di riflusso, ovviamente, comporta la diminuzione della portata di riflusso liquido. Questo dà origine a due effetti sovrapposti. Il primo è analogo a quello del caso precedente: riducendosi la portata di liquido rimosso dall'accumulatore di riflusso, il controllore di livello riduce il *duty* al condensatore liquefacendo una quantità inferiore di vapore, con conseguente aumento della portata dei vapori distillati. Il secondo consiste nella riduzione della quantità di liquido ricco in metano inviato alla colonna, con conseguente diminuzione della diluizione della CO₂ in fase liquida. La sovrapposizione di questi due effetti è ben visibile osservando i diagrammi delle condizioni di congelamento della sezione critica, in Figura 6.50.

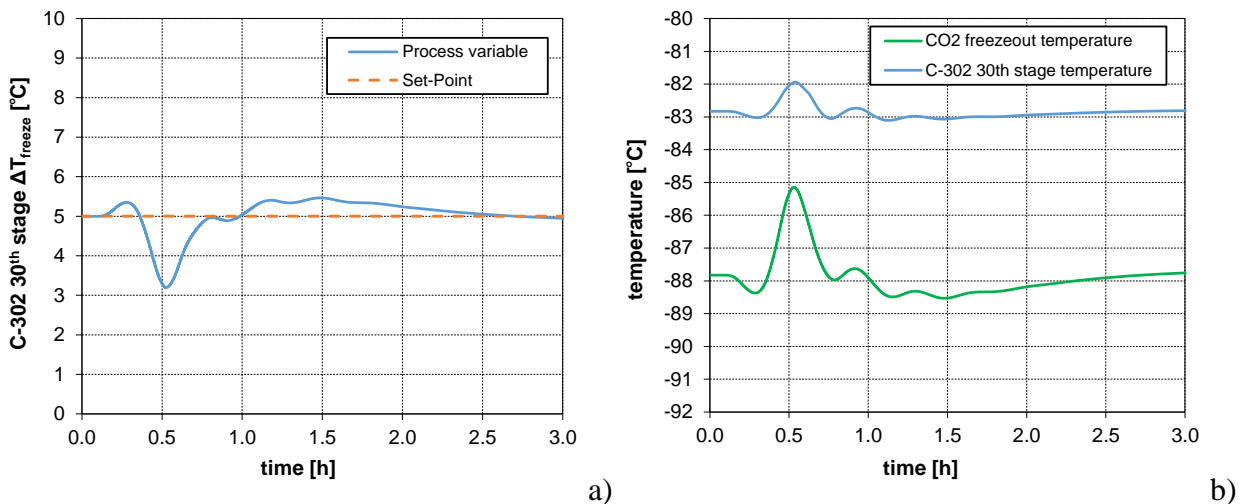


Figura 6.50. Condizioni di congelamento della CO₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.

In una prima fase, il maggiore raffreddamento dell'alimentazione dell'impianto, causato dall'incremento della portata di distillato, provoca un maggiore assorbimento in fase liquida della CO₂ nella colonna di alta pressione C-301, riducendone la quantità nei vapori di testa e quindi sull'ultimo piatto della colonna C-302: il ΔT_{freeze} subisce un leggero incremento. Tuttavia, la riduzione della portata di riflusso provoca una minor portata di liquido ricco in metano discendente la colonna e quindi un innalzamento della concentrazione di CO₂ sul fondo della colonna che fa aumentare la temperatura di congelamento. In questo caso il processo si comporta come una sorta di “sistema a risposta inversa” ed è importante evidenziare l'affidabilità del controllore, che è in grado di gestire anche situazioni di questo tipo. La sovrapposizione dei due effetti è osservabile anche nel profilo di pressione della colonna C-301 (Figure 6.51b e 6.52b).

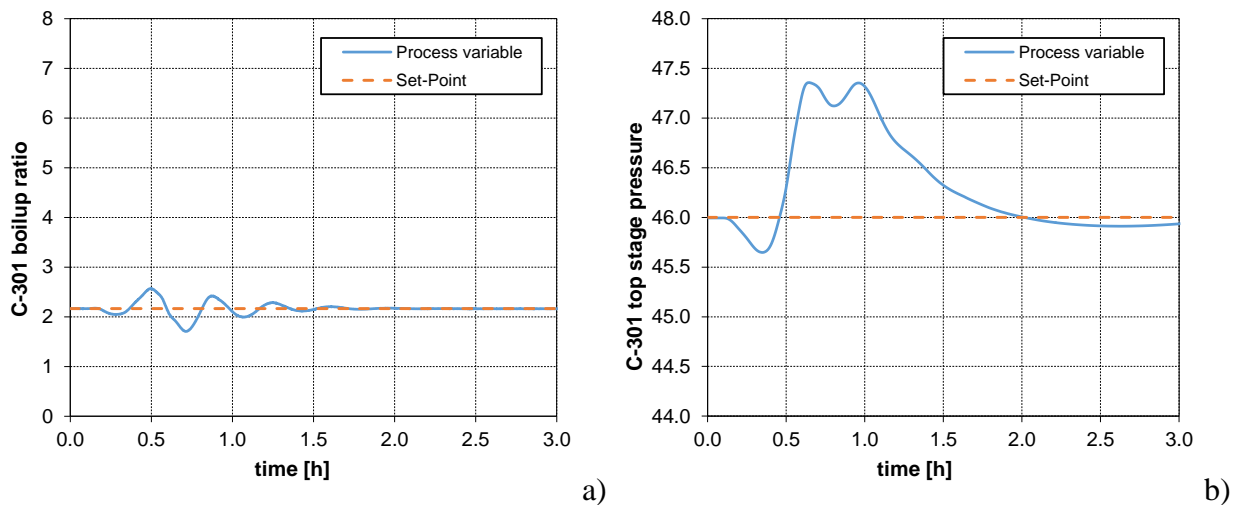


Figura 6.51. Andamento delle variabili controllate della colonna C-301: a) rapporto di *boilup*; b) pressione di testa.

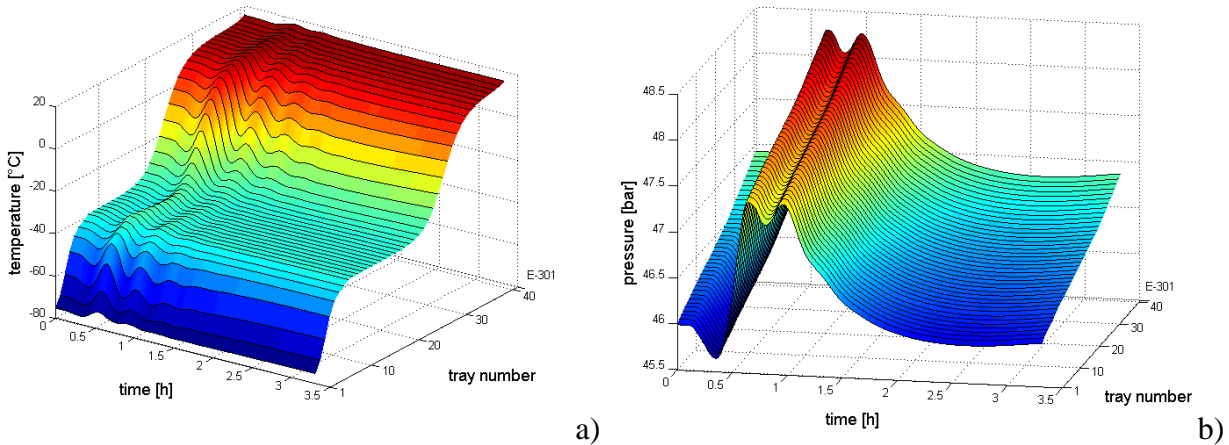


Figura 6.52. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.

Infatti, inizialmente, la pressione tende a diminuire a causa del raffreddamento della portata di alimentazione, dopodiché, analogamente ad altri casi precedenti, essa aumenta per effetto dell'azione del controllo sul *freezing* che impone una riduzione dell'apertura della valvola VLV-318, a causa della diminuzione del ΔT_{freeze} .

La parziale chiusura della valvola VLV-318 provoca, ovviamente, la diminuzione della portata di alimentazione vapore alla colonna C-302. Essa, all'interno dello scambiatore E-303, a pari quantità di calore ceduto dall'alimentazione, si scalda maggiormente (Figura 6.53a). Come negli altri casi, invece, la temperatura dell'alimentazione liquida è mantenuta in prossimità del suo valore di *set-point*.

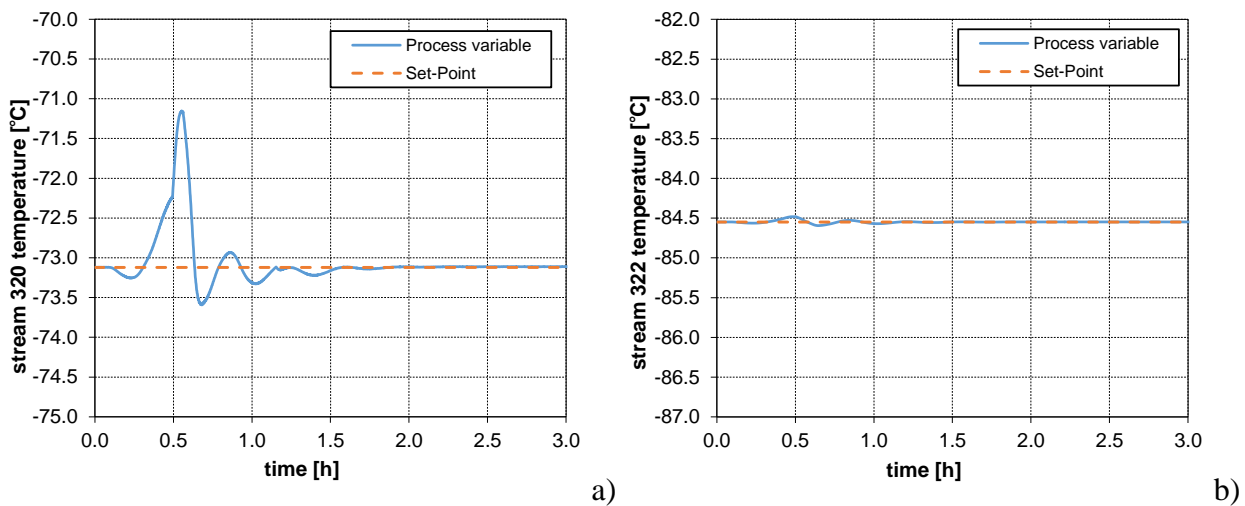


Figura 6.53. Andamento della temperatura delle due alimentazioni della colonna C-302: a) alimentazione vapore (corrente 320); b) alimentazione liquida (corrente 322).

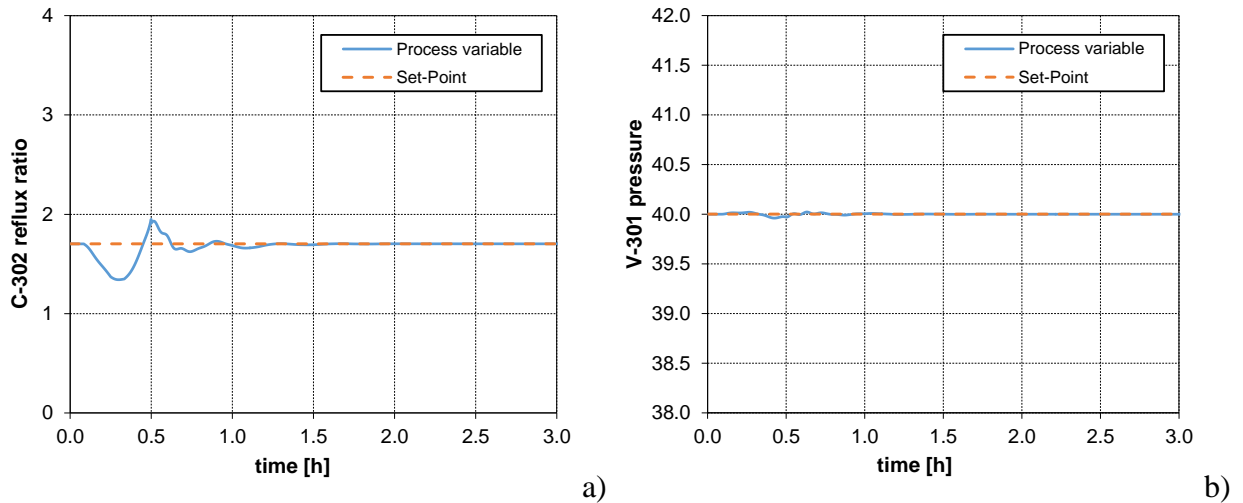


Figura 6.54. Andamento delle variabili controllate della colonna C-302: a) rapporto di riflusso; b) pressione nell'accumulatore di riflusso.

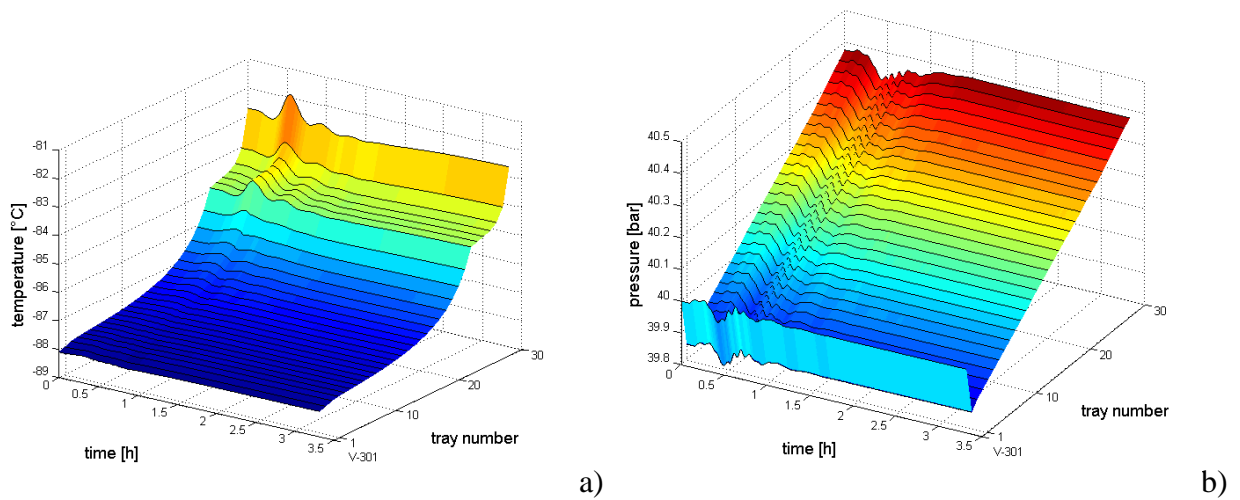


Figura 6.55. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.

Per quanto riguarda la colonna C-302 il rapporto di riflusso (Figura 6.54a) presenta un andamento concorde alla diminuzione di potenza della pompa. La pressione di testa (Figura 6.54b), come negli scenari precedenti, è controllata molto bene. Il profilo di temperatura in colonna (Figura 6.55), specialmente in riferimento agli ultimi stadi, rispecchia l'andamento della temperatura della corrente 320.

In Figura 6.56 si riportano i diagrammi per le purezze delle correnti di testa e di coda. Coerentemente alla diminuzione del rapporto di riflusso, aumenta la frazione molare di CO₂ nei vapori di distillato, riducendo la purezza in metano. L'aumento di pressione della colonna C-301 spinge il metano ad assorbirsi in fase liquida, aumentandone il contenuto nel residuo liquido e riducendone il recupero. Per i motivi già descritti nei casi di malfunzionamento del *reboiler* E-301

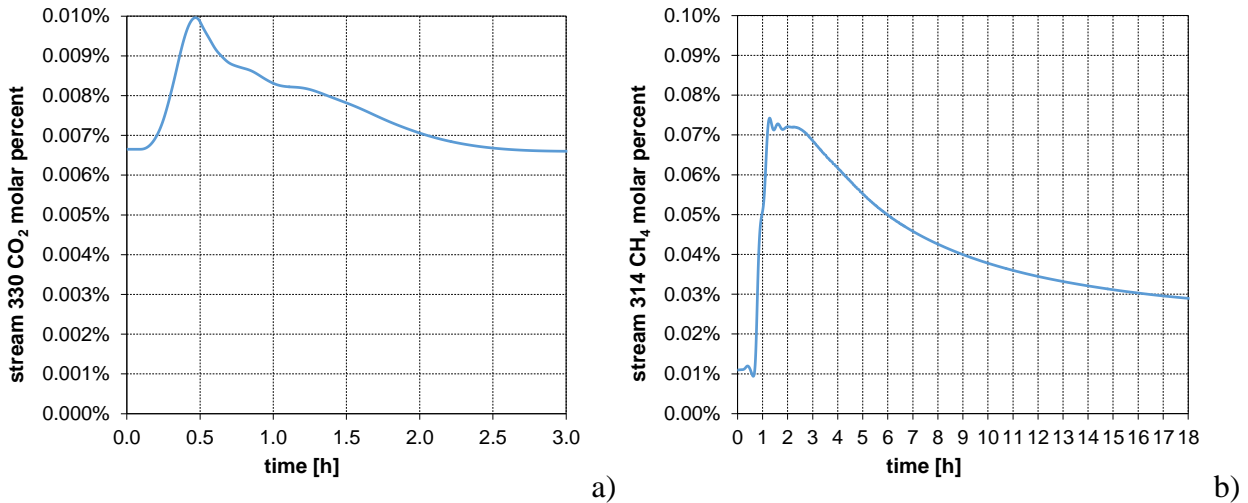


Figura 6.56. Purezza delle correnti prodotte dell’impianto: a) percentuale molare di CO₂ nel distillato; b) percentuale molare di metano nel residuo.

e del cooler E-302 la frazione di metano nel residuo raggiunge un valore stazionario superiore rispetto a quello iniziale.

6.2.5 Malfunzionamento della pompa P-301

Anche il malfunzionamento della pompa del ricircolo P-301 può essere dovuto ad un calo della potenza ad essa fornita. Come viene illustrato nel seguito, il processo è particolarmente sensibile a perturbazioni dovute alla pompa del ricircolo liquido (Figura 6.57a). A tal proposito si osservi l’andamento del livello di liquido sul fondo della colonna C-302 (Figura 6.57b). Al diminuire della potenza W-301 il livello continua a crescere molto velocemente, anche durante la rampa di risalita.

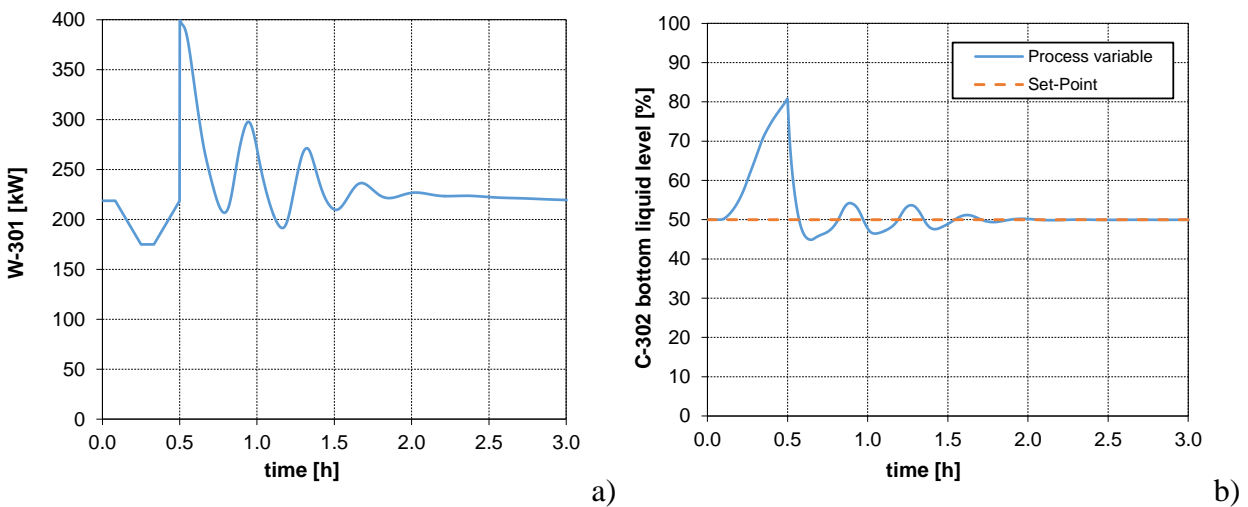


Figura 6.57. a) malfunzionamento della pompa P-301; b) andamento del livello di liquido sul fondo della colonna C-302.

Per riportare il valore del livello al *set-point* originario, l'azione del controllore porta la potenza al suo valore massimo, generando una serie di pendolazioni che si ripercuotono anche sul resto del processo. A titolo di esempio, si prendano in considerazione i profili riguardanti le condizioni di congelamento riportati in Figura 6.58. Al diminuire della potenza fornita alla pompa, si riduce la portata di liquido ricco in metano alimentata in testa alla colonna C-301. Ciò ostacola l'assorbimento della CO₂ in fase liquida. Essa, rimanendo in fase vapore, esce dalla testa della colonna di alta pressione, andando ad aumentare la concentrazione della stessa sul fondo della colonna C-302, riducendone il ΔT_{freeze} . Le pendolazioni che seguono sono dovute sia al controllore del ΔT_{freeze} , sia alle pendolazioni indotte dal controllore del livello del fondo della colonna C-302.

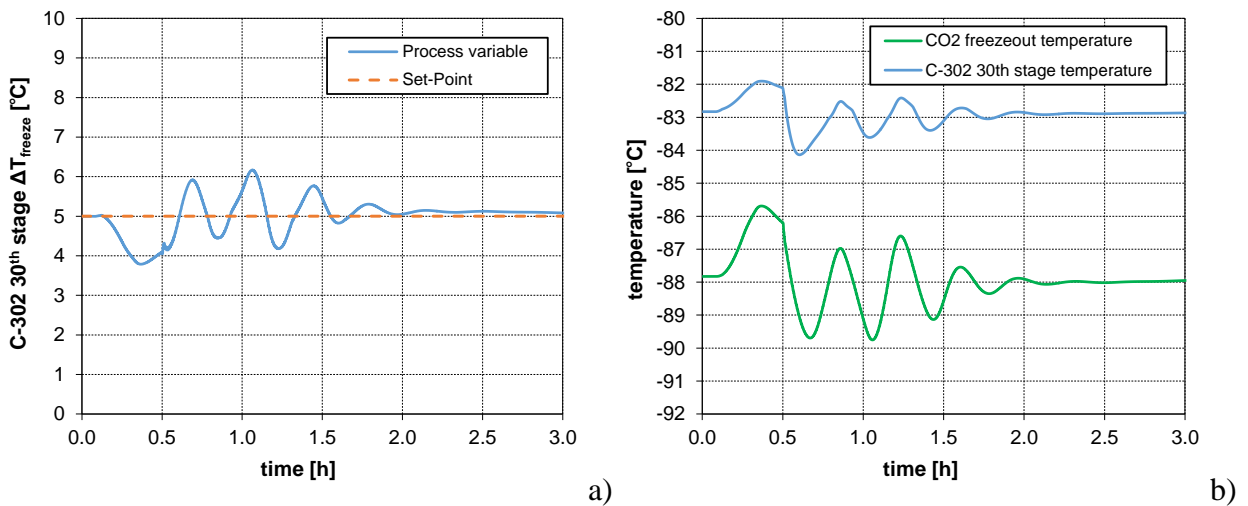


Figura 6.58. Condizioni di congelamento della CO₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.

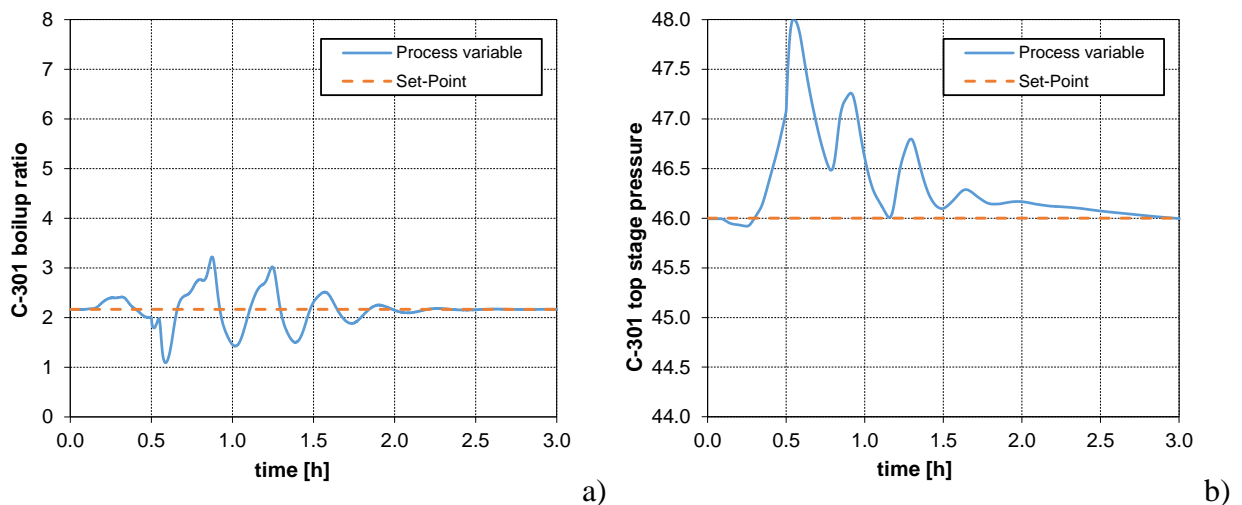


Figura 6.59. Andamento delle variabili controllate della colonna C-301: a) rapporto di *boilup*; b) pressione di testa.

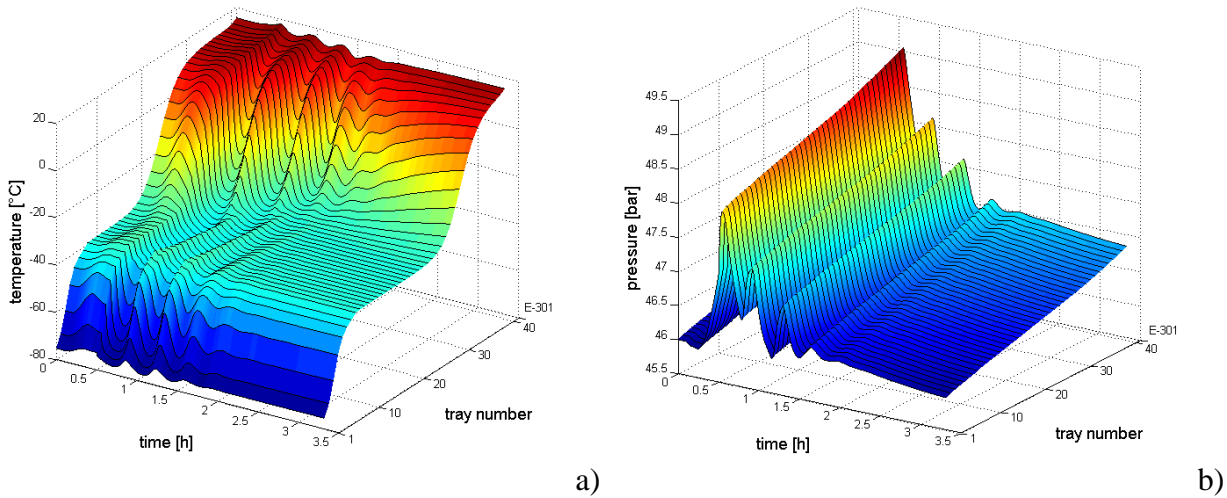


Figura 6.60. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.

Anche in questo scenario, l'azione del controllore del congelamento, manipolando l'apertura della valvola VLV-318, influisce sulla pressione all'interno della colonna C-301 (Figure 6.59b e 6.60b). Inoltre, come esposto precedentemente, il rapporto di *boilup* varia in maniera speculare all'andamento della pressione in colonna.

Le oscillazioni dell'apertura della valvola VLV-318 influenzano anche la temperatura dell'alimentazione vapore alla colonna C-301 (Figura 6.61a): quando la valvola si chiude, la portata diminuisce e, a pari calore ricevuto nello scambiatore E-303, la sua temperatura aumenta. Viceversa, essa si riduce quando la valvola si apre. Le pendolazioni del profilo di temperatura dell'alimentazione 322 (Figura 6.61b), che nei casi precedenti rimane al suo valore di *set-point*, sono indice della sensibilità del processo per la tipologia di scenario presa in esame.

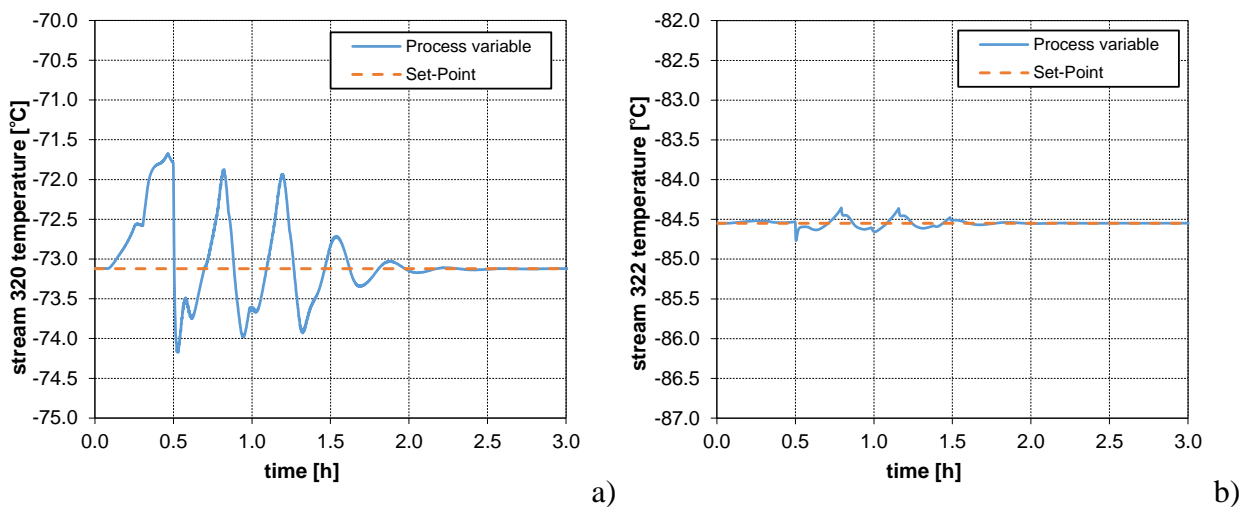


Figura 6.61. Andamento della temperatura delle due alimentazioni della colonna C-302: a) alimentazione vapore (corrente 320); b) alimentazione liquida (corrente 322).

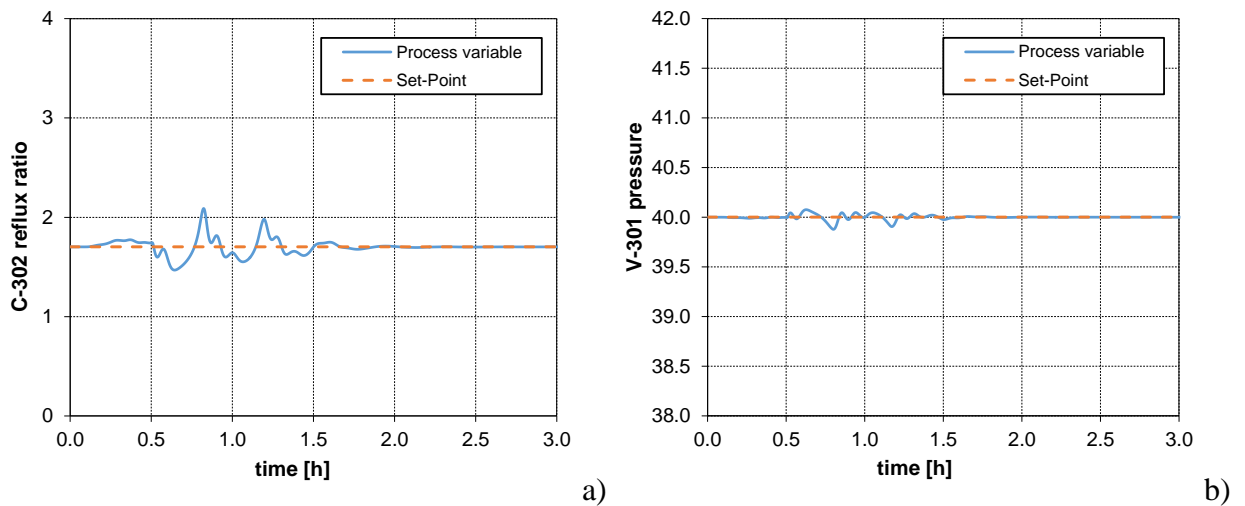


Figura 6.62. Andamento delle variabili controllate della colonna C-302: a) rapporto di riflusso; b) pressione nell'accumulatore di riflusso.

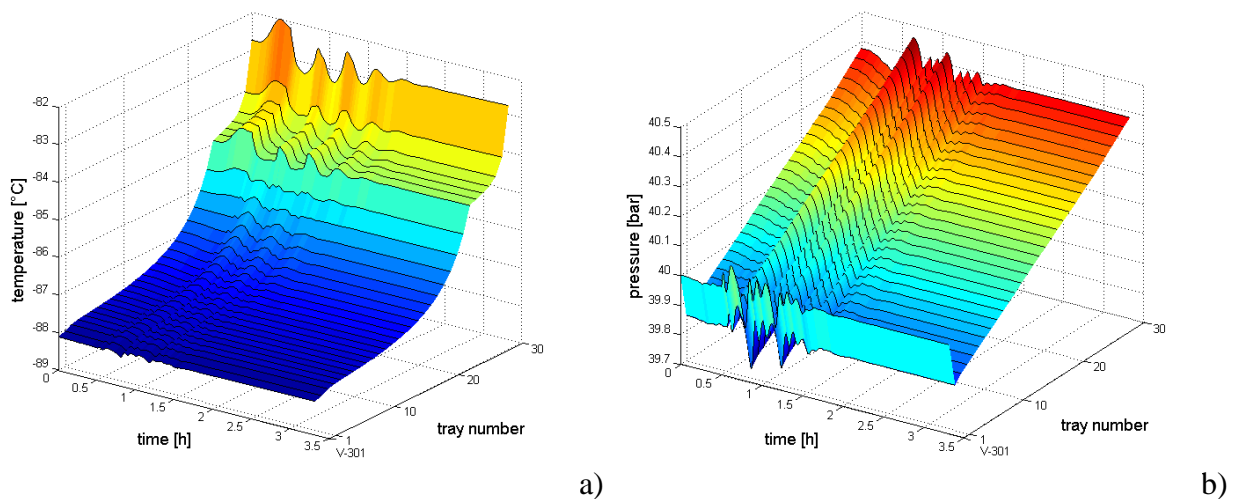


Figura 6.63. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.

Si individua un comportamento oscillatorio anche per i profili della colonna di bassa pressione. Il rapporto di riflusso (Figura 6.62a) aumenta e diminuisce in funzione dei vapori di prodotto distillato, proporzionali alla quantità di vapori circolanti in colonna e quindi affetti dalle variazioni di apertura della valvola VLV-318. Anche per questo scenario le variazioni di pressione della colonna C-302 sono modeste (Figure 6.62b e 6.63b), mentre la temperatura sul fondo della colonna (Figura 6.63a) oscilla, coerentemente con la temperatura dell'alimentazione vapore 320.

Per quanto riguarda le composizioni dei prodotti dell'impianto, la purezza della corrente di metano (Figura 6.64a) varia in accordo con il rapporto di riflusso. Si osservano variazioni più sensibili per la frazione di metano contenuta nel prodotto di coda (Figura 6.64b): l'aumento di pressione in colonna C-301 lo spinge ad assorbirsi in fase liquida anche sul fondo della colonna. La frazione di

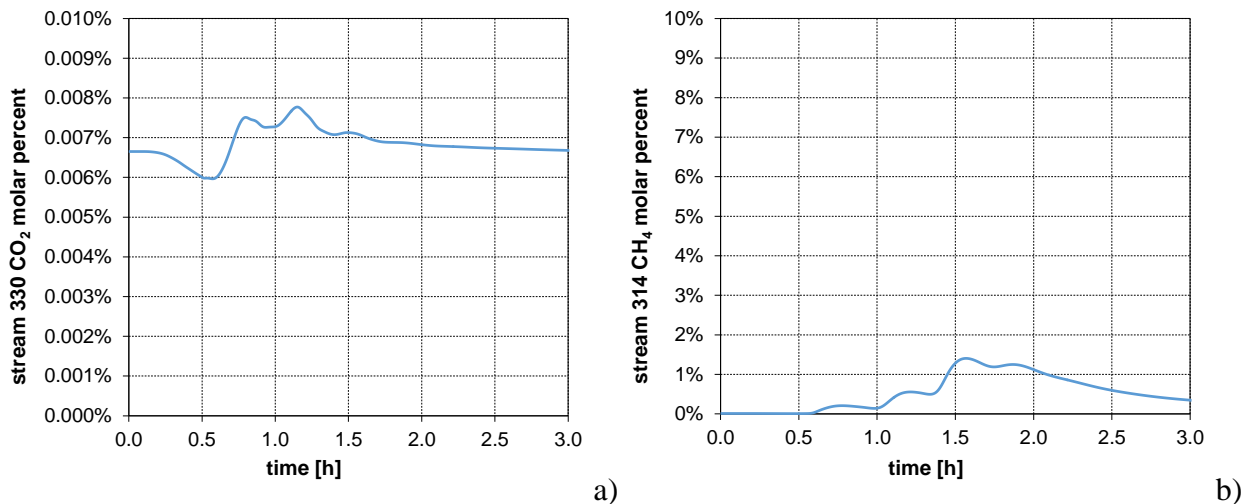


Figura 6.64. Purezza delle correnti prodotte dell’impianto: a) percentuale molare di CO₂ nel distillato; b) percentuale molare di metano nel residuo.

metano, per i motivi esposti in precedenza, a stazionario raggiunge un valore differente.

L’analisi di tutti questi scenari ha permesso di testare la stabilità del processo, che, in tutti i casi, si è portato in condizioni stazionarie in tempi relativamente brevi (in media 3 ore). Inoltre è stata verificata la robustezza del sistema rispetto al congelamento (il ΔT_{freeze} minimo non scende mai sotto i 3 °C), mettendo in risalto i due scenari più critici: il malfunzionamento del *cooler E-302* e della pompa *P-301*. La corretta operazione di queste due apparecchiature dovrà quindi essere sempre garantita tramite logiche di pronto intervento e l’installazione di apparecchiature di riserva (*spare*).

6.3 Scenari di guasto

Il guasto delle apparecchiature è qui inteso come improvvisa interruzione della funzione per cui esse sono state installate. A livello della simulazione dinamica il guasto di un’apparecchiatura viene simulato azzerando istantaneamente il valore della potenza che essa fornisce o rimuove.

Sono stati analizzati i guasti delle stesse apparecchiature di cui è stato studiato il malfunzionamento. Lo scopo di questa analisi non è quello di testare la stabilità del sistema: non ci si aspetta di raggiungere nuove condizioni stazionarie. Essa è effettuata a fini della sicurezza, per ottenere una stima dei tempi entro i quali è necessario intervenire per evitare situazioni potenzialmente dannose, sia per l’impianto che per le persone che lo circondano, prima tra tutte la solidificazione della CO₂.

6.3.1 Guasto del ribollitore E-301

Il brusco azzeramento del *duty* fornito al ribollitore provoca un crollo della portata di vapore circolante all'interno della colonna C-301. Il rapporto di *boilup* diminuisce (Figura 6.65a) e la temperatura sul fondo della colonna si abbassa rapidamente fino ad un valore pari a quello dell'alimentazione all'impianto (Figura 6.66a).

Dal momento che questo è l'unico caso di guasto per cui si raggiungono nuove condizioni di funzionamento pseudo-stazionarie prive di rischi, analogamente agli scenari di malfunzionamento precedentemente descritti, vengono riportati gli andamenti di tutte le variabili di interesse.

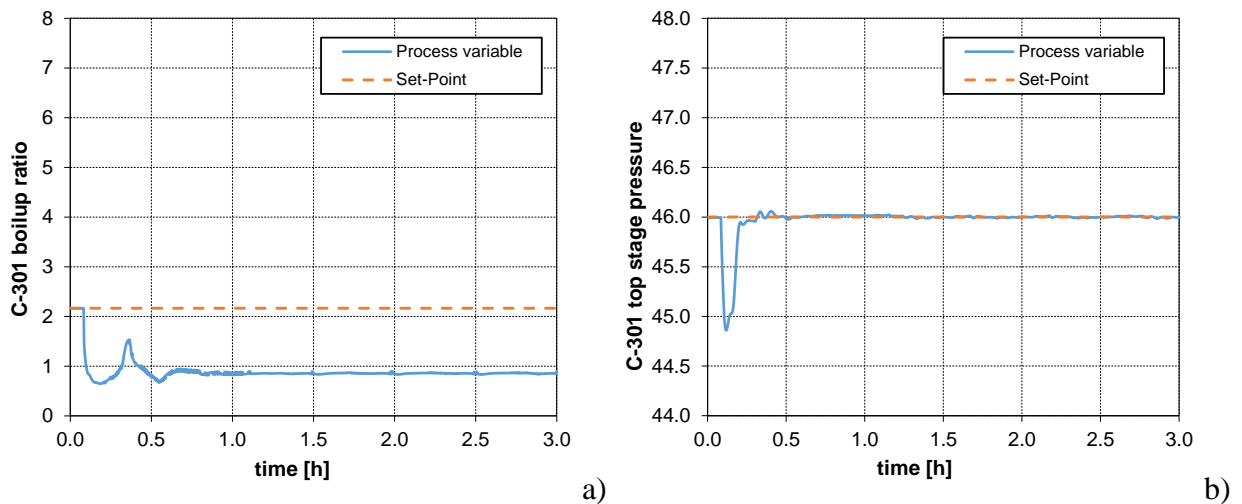


Figura 6.65. Andamento delle variabili controllate della colonna C-301: a) rapporto di boilup; b) pressione di testa.

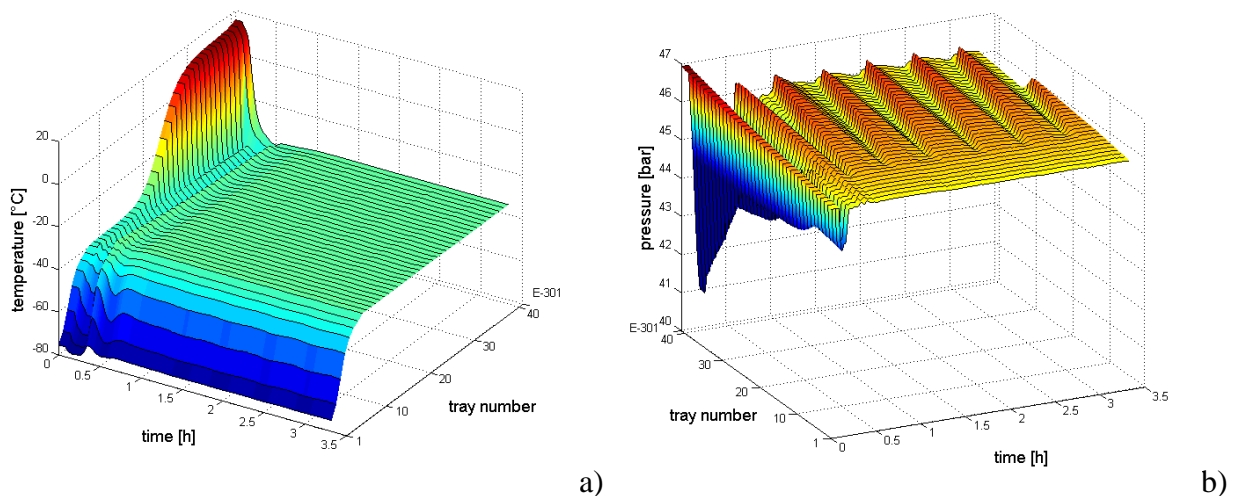


Figura 6.66. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.

Inizialmente, il profilo di pressione in colonna subisce una forte inversione (Figura 6.66b). Il repentino calo di portata evaporante provoca una rapida diminuzione della pressione sul fondo della colonna. Negli stadi superiori, invece, essa mantiene valori relativamente elevati a causa dei vapori entranti con la corrente di alimentazione. Questi, infatti, costituiscono l'unico apporto di vapore alla colonna e tendono a fluire verso la testa. Dopo un certo periodo di tempo, il profilo di pressione di testa della colonna (Figura 6.65b) raggiunge un andamento stazionario ed è mantenuto al suo valore di *set-point*. Sugli stadi inferiori, invece, si manifestano delle inversioni di pressione periodiche, di entità molto più modesta rispetto a quella degli istanti iniziali. Esse sono imputabili ai moti di ricircolo dei vapori in alimentazione all'interno della colonna.

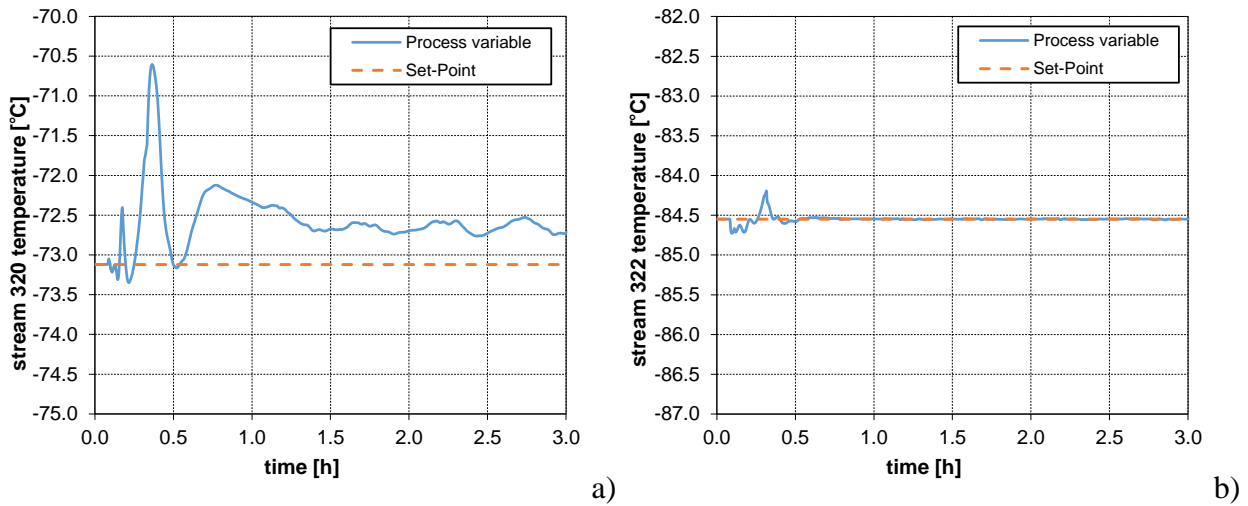


Figura 6.67. Andamento della temperatura delle due alimentazioni della colonna C-302: a) alimentazione vapore (corrente 320); b) alimentazione liquida (corrente 322).

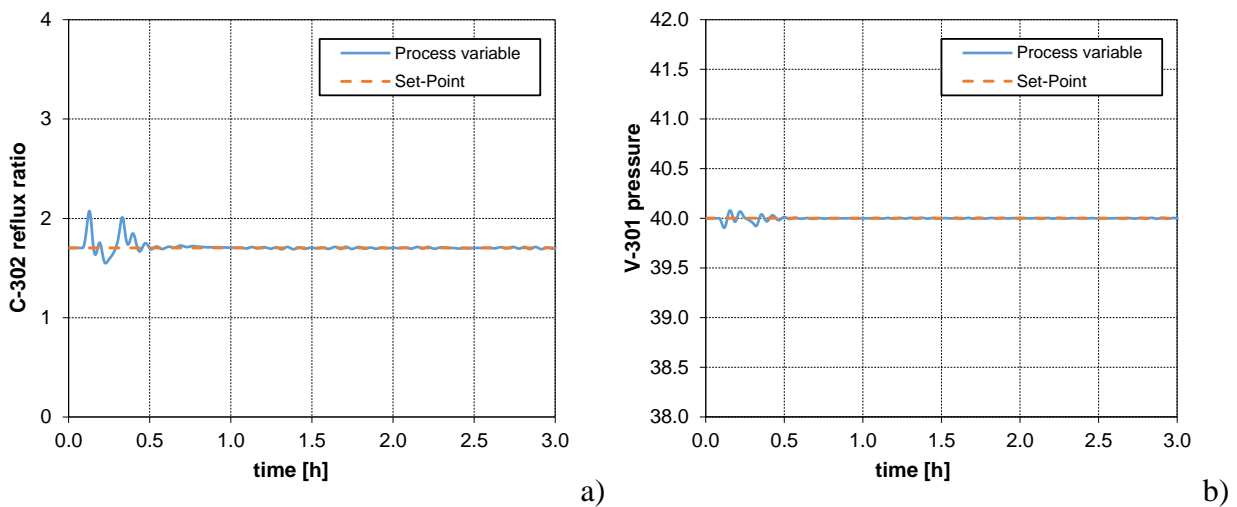


Figura 6.68. Andamento delle variabili controllate della colonna C-302: a) rapporto di riflusso; b) pressione nell'accumulatore di riflusso.

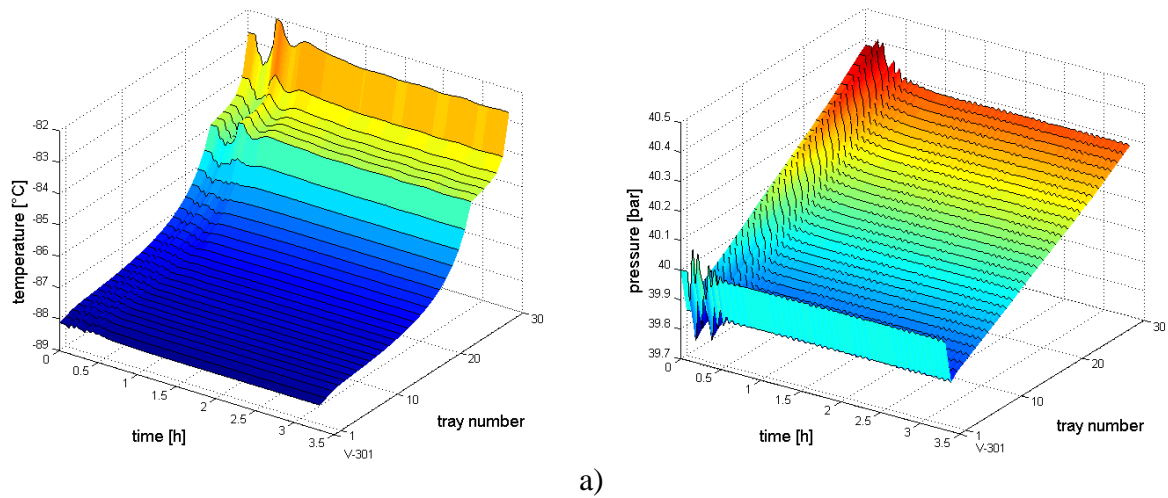


Figura 6.69. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.

In Figura 6.67a) è raffigurato l'andamento della temperatura dell'alimentazione vapore della colonna C-302. Essa subisce un forte aumento a causa della diminuzione dei vapori di testa della colonna C-301 e non è più in grado di riportarsi al suo valore di *set-point*. La temperatura della corrente 322 (Figura 6.67b) è invece mantenuta prossima al valore di funzionamento a regime.

I profili di temperatura e pressione (Figura 6.69) nella colonna C-302 non presentano particolari cambiamenti, tranne che per le piccole variazioni sul fondo della colonna dovute alle variazioni dell'alimentazione vapore. In particolare, per la colonna di bassa pressione, il rapporto di riflusso (Figura 6.68a) subisce un iniziale aumento a causa della riduzione della portata di vapore circolante in colonna.

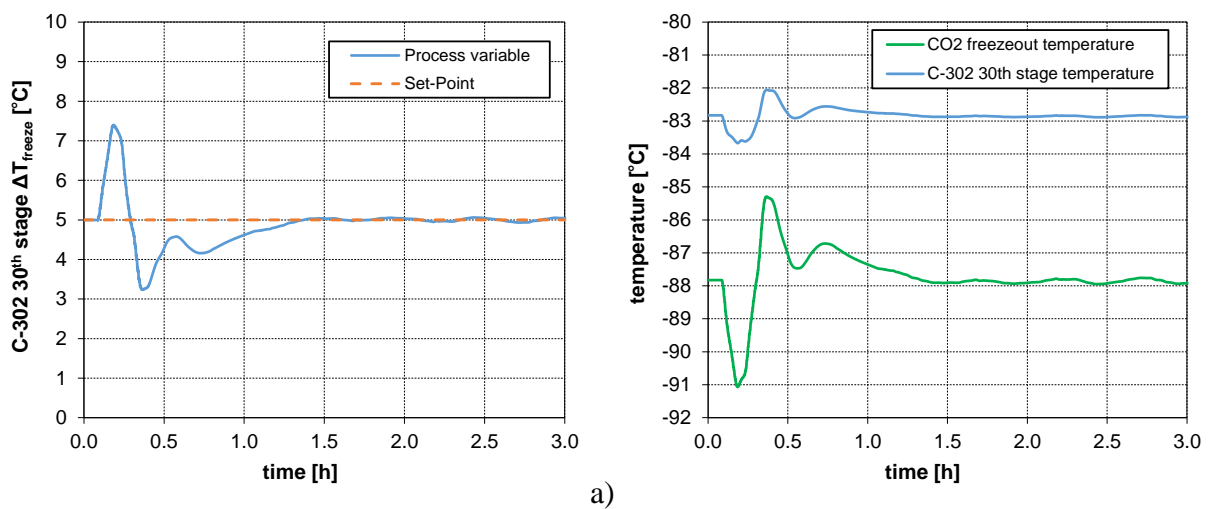


Figura 6.70. Condizioni di congelamento della CO₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.

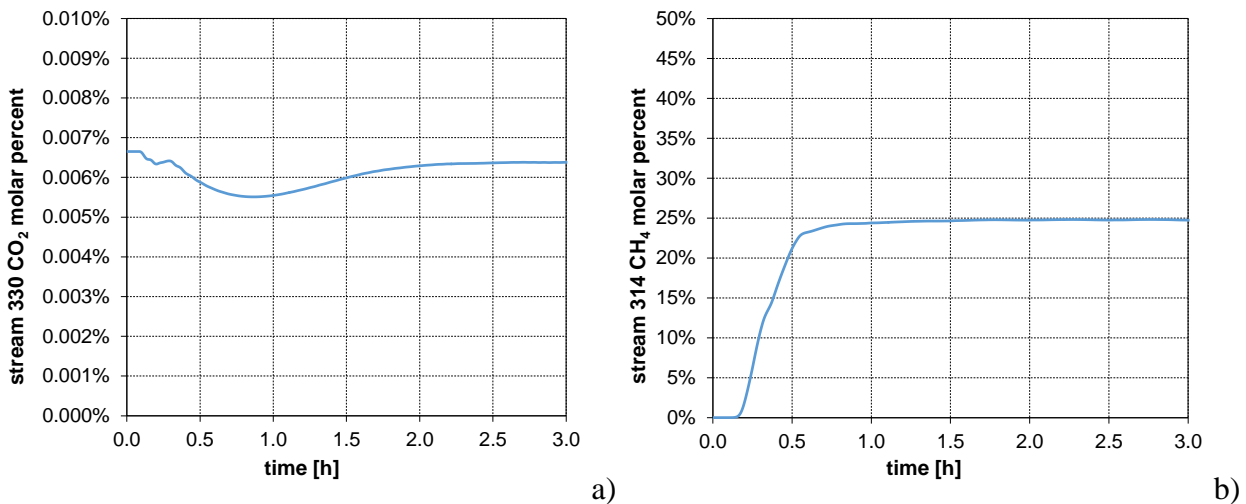


Figura 6.71. Purezza delle correnti prodotte dell’impianto: a) percentuale molare di CO₂ nel distillato; b) percentuale molare di metano nel residuo.

Per quanto riguarda le condizioni di congelamento nella sezione critica, inizialmente il ΔT_{freeze} aumenta a causa della riduzione dei vapori alimentati alla colonna C-302, con conseguente diminuzione dello *stripping* di metano e aumento della diluizione della CO₂. Il controllore del ΔT_{freeze} è poi in grado di mantenere il suo valore al *set-point* prefissato.

Poiché le condizioni operative della colonna C-302 si mantengono pressoché inalterate, la purezza del prodotto di testa rimane prossima al suo valore di regime (Figura 6.71a). Sul fondo della colonna di alta pressione, invece, essendo venuta meno l’azione del ribollitore, la percentuale di metano nella corrente di coda aumenta drasticamente (Figura 6.71b).

Si può quindi affermare che, nel caso di guasto al ribollitore, l’impianto è in grado di funzionare senza il rischio di solidificazione. Privato dell’azione del ribollitore, il sistema opera in maniera simile ad un tronco di assorbimento di una colonna di distillazione classica. L’unico danno arrecabile da una situazione di questo tipo è il danno economico provocato dal mancato recupero di una grande quantità di metano, che rimane assorbito nel residuo liquido in quantità notevole.

6.3.2 Guasto del cooler E-302

Il guasto del *cooler* E-302 viene simulato imponendo che il *duty* da esso rimosso si azzeri istantaneamente. Questo scenario è assimilabile ad una brusca diminuzione della portata di fluido refrigerante. Gli effetti sul processo sono gli stessi del caso di malfunzionamento precedentemente analizzato. Il mancato apporto di frigoriferie alla corrente 322 ne impedisce la liquefazione. In questo modo, all’interno della colonna C-302, viene a mancare l’apporto di una quantità di liquido ricco in metano, e la diluizione della CO₂ in fase liquida diminuisce rapidamente.

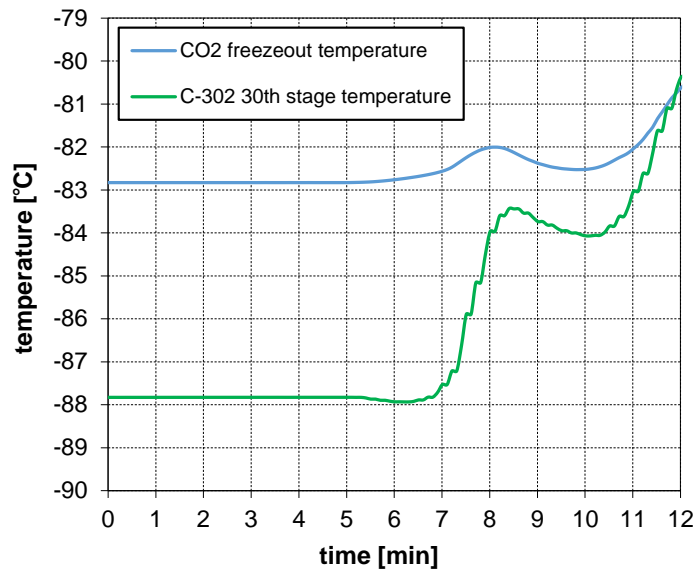


Figura 6.72. Andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302).

In Figura 6.72 si possono osservare le condizioni di solidificazione sull'ultimo piatto della colonna C-302. Essendo il guasto imposto ad un tempo pari a 5 minuti, le condizioni di solidificazione vengono raggiunte dopo un intervallo di tempo relativamente breve e pari a 7 minuti circa. Ciò consente di sottolineare nuovamente la sensibilità del processo rispetto a questo tipo di perturbazione.

In questo e nei successivi scenari di guasto, le piccole oscillazioni osservabili nei profili della temperatura di congelamento sono imputabili ad errori dell'integratore che non è in grado di rispondere adeguatamente a perturbazioni di grossa entità, come l'azzeramento di una potenza.

6.3.3 Guasto del condensatore E-304

Anche per questo scenario di guasto viene imposto l'azzeramento della potenza termica associata all'apparecchiatura in gioco. Il crollo del *duty* rimosso al condensatore ha come conseguenza il fatto che i vapori di testa non vengono più condensati. Il livello del liquido presente all'interno dell'accumulatore di riflusso diminuisce rapidamente, come mostrato in Figura 6.73a). Questa rapida diminuzione è intensificata anche a causa dell'azione del controllore del rapporto di riflusso, che, vedendo un aumento dei vapori del prodotto di testa, aumenta la portata di riflusso liquido in colonna. Una volta svuotatosi l'accumulatore di riflusso, la colonna è in grado di funzionare ancora per un certo periodo di tempo.

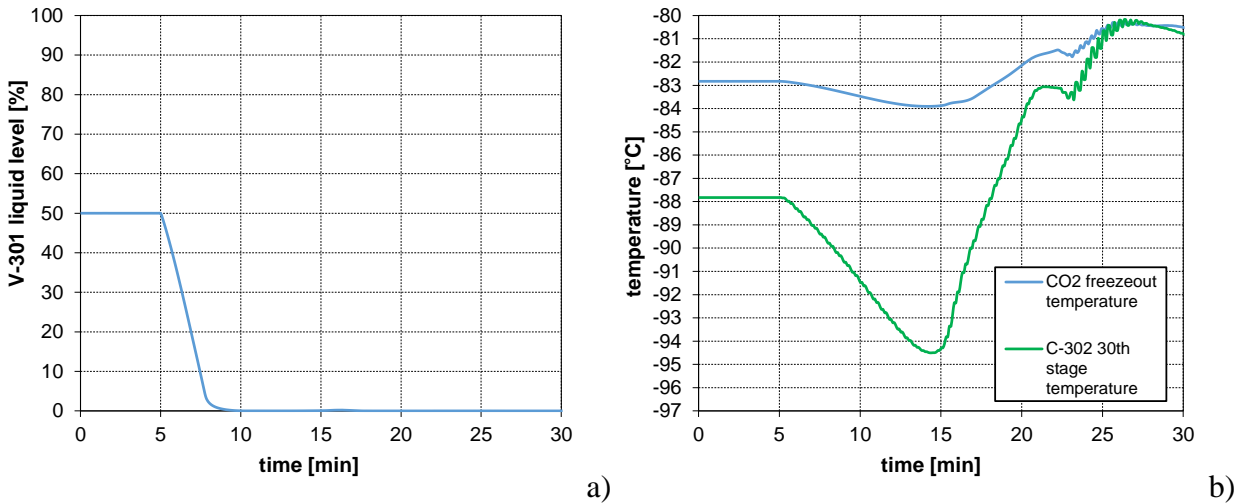


Figura 6.73. a) andamento del livello del liquido all'interno dell'accumulatore di reflusso V-301; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302).

Analizzando la Figura 6.73b si nota che, inizialmente, la temperatura di congelamento diminuisce perché, come esposto precedentemente, aumenta la portata di reflusso liquido in colonna, incrementando la diluizione della CO₂. Quando il reflusso si interrompe, tuttavia, la temperatura di congelamento sale rapidamente e si raggiungono condizioni di saturazione dopo un tempo pari a circa 20 minuti dal guasto del condensatore.

6.3.4 Guasto della pompa di reflusso P-302

Il guasto della pompa P-302 viene simulato azzerando la potenza ad essa fornita. Il prelievo di liquido dall'accumulatore di reflusso cessa istantaneamente. Il livello di liquido all'interno di quest'ultimo (Figura 6.74a) tende ad aumentare. Tuttavia il relativo controllore agisce riducendo il *duty* rimosso al condensatore in modo tale che il livello di liquido venga riportato al valore iniziale. Anche in questo caso, osservando il diagramma della temperatura effettiva e della temperatura di congelamento sul piatto critico (Figura 6.74b) risulta evidente la sovrapposizione di due effetti. Inizialmente, a causa della riduzione del *duty* al condensatore, si ha un minor richiamo di vapore in testa alla colonna. Di conseguenza, aumenta la diluizione della CO₂, e la temperatura di congelamento si riduce. Successivamente prevale l'effetto dell'interruzione del reflusso. Il mancato apporto di una quantità di liquido ricca in metano tende a far aumentare considerevolmente la percentuale di anidride carbonica presente in fase liquida, e, con essa, la temperatura di saturazione. Dal diagramma in Figura 6.74b) è possibile dedurre che il punto di congelamento viene raggiunto dopo circa 22 minuti dal guasto (avvenuto dopo 5 minuti dall'inizio della simulazione).

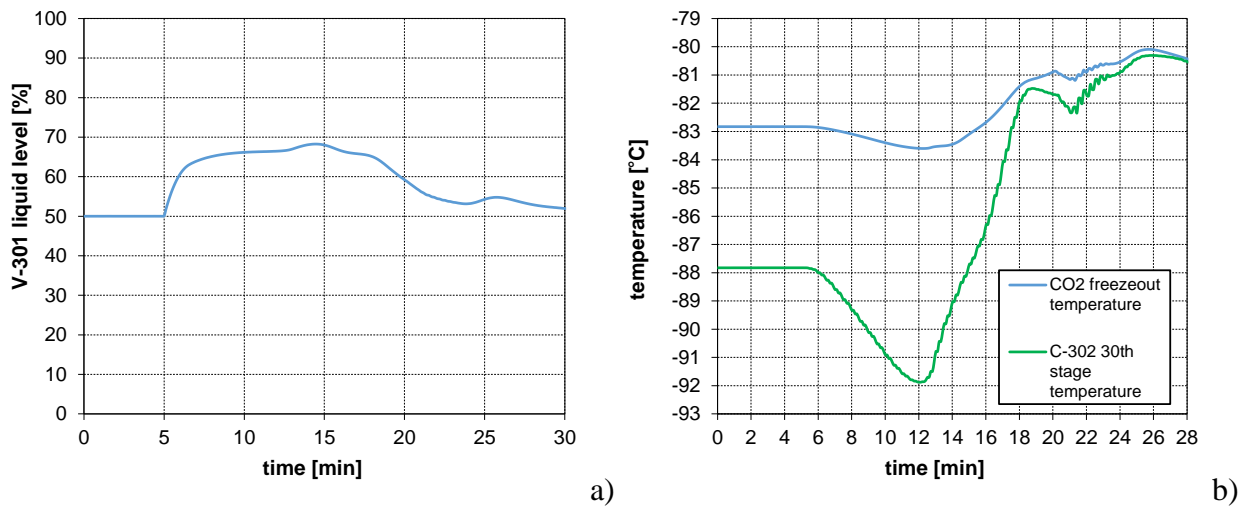


Figura 6.74. a) andamento del livello del liquido all'interno dell'accumulatore di riflusso V-301; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302).

6.3.5 Guasto della pompa P-301

Anche per questo scenario la simulazione avviene tramite azzeramento della potenza fornita all'apparecchiatura. Il guasto della pompa P-301 impedisce il ricircolo di liquido alla colonna di alta pressione. A causa di ciò, il livello del liquido sul fondo della colonna C-302 (Figura 6.75a) aumenta rapidamente provocandone l'allagamento. L'interruzione dell'apporto di ricircolo liquido alla colonna di alta pressione impedisce l'assorbimento della CO₂ all'interno di essa. La composizione dell'anidride carbonica sul fondo della colonna C-302 aumenta rapidamente, e, con essa, la

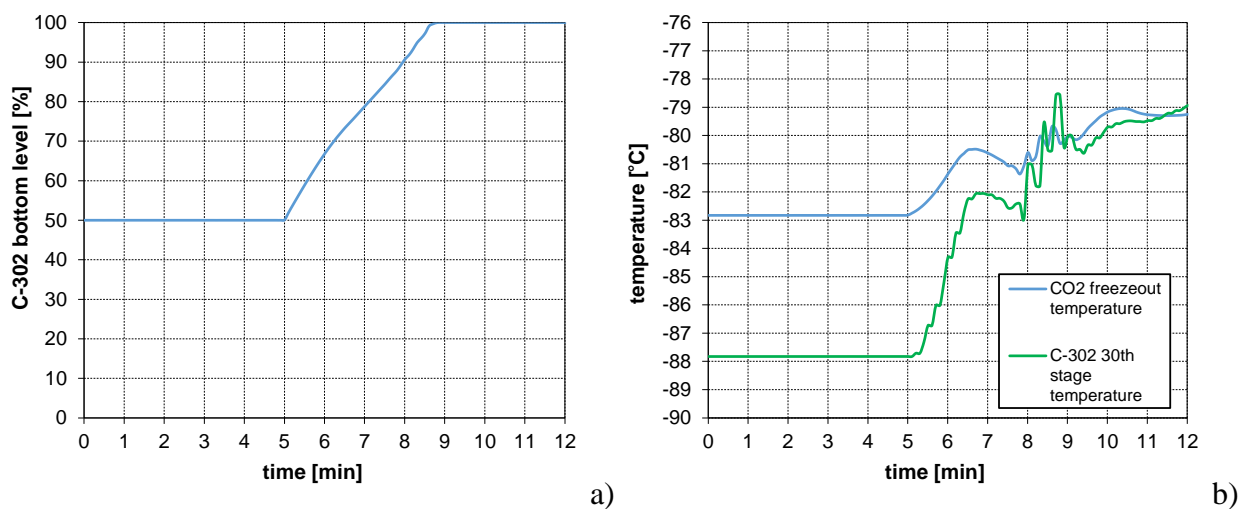


Figura 6.75. a) andamento del livello del liquido sul fondo della colonna C-302; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302).

la temperatura di congelamento. Le condizioni di solidificazione vengono raggiunte molto velocemente, dopo circa 4 minuti dal guasto. Analogamente al relativo scenario di malfunzionamento precedentemente descritto, si rende evidente l'importanza di garantire il funzionamento continuo della pompa P-301, e dell'installazione di un a pompa di riserva.

Si osservi che, al fine di simulare questo scenario, è stato necessario modificare la simulazione come mostrato in Figura 6.76.

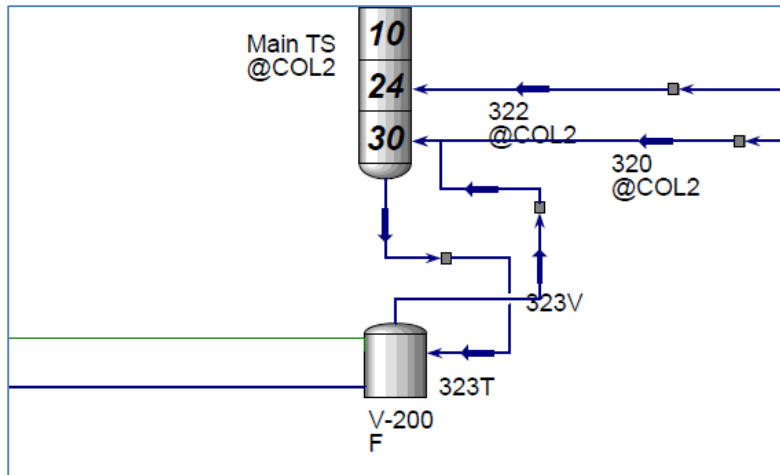


Figura 6.76. Modifica della configurazione del fondo della colonna C-302 in Aspen HYSYS®.

La modifica apportata consente di evitare un *bug* del simulatore che consiste in un continuo ed inverosimile apporto di liquido al serbatoio fittizio V-200 F. Infatti, simulando il guasto nella configurazione originaria, il liquido non ha modo di fuoriuscire dal serbatoio, essendo le due linee di uscita, liquida e vapore, entrambe connesse alla pompa guasta. L'instaurarsi di una condizione di questo tipo fa aumentare la pressione del vessel fino a valori molto elevati (circa 300 bar). Per simulare correttamente il guasto è stato necessario allacciare i vapori uscenti dalla testa del serbatoio fittizio all'ultimo piatto della colonna C-302. In questo modo, quando il serbatoio si riempie di liquido, quest'ultimo attraversa l'uscita del vapore e ritorna sui piatti della colonna di bassa pressione, la quale inizia ad allagarsi in maniera del tutto coerente con la realtà.

In definitiva l'analisi degli scenari di guasto ha consentito l'identificazione delle maggiori criticità dell'impianto ed ha permesso di ottenere una stima dei tempi di intervento.

Capitolo VII

Startup del processo

Una volta testata la stabilità del processo ed effettuate valutazioni sui tempi di risposta, il simulatore dinamico ha consentito di proporre un metodo per l'avviamento (*startup*) dell'impianto e di studiarne l'efficacia, l'affidabilità e le tempistiche.

In questo capitolo vengono descritte le fasi che consentono di raggiungere il funzionamento stazionario del processo, partendo da una condizione in cui tutte le apparecchiature sono vuote e a pressione atmosferica. A tale scopo sono state testate due differenti procedure di *startup*. Per ciascuna fase delle due procedure di avviamento sono riportati e descritti gli andamenti delle variabili di maggiore interesse e il tempo necessario affinché esse siano portate a compimento. Una delle due procedure richiede l'utilizzo di una materia prima ausiliaria. Di conseguenza, al termine descrizione dei passaggi dello *startup*, viene riportata un'analisi atta ad effettuare una stima dei consumi, sia di energia che di materie prime, insieme con la stima della quantità di metano persa nel prodotto di coda.

7.1 L'avviamento (startup)

Le operazioni di avviamento degli impianti chimici, in particolare delle colonne di distillazione, costituiscono un problema di grande interesse dai punti di vista dell'operabilità e del controllo. L'utilizzo del simulatore dinamico permette di prevedere, in maniera qualitativa, il transitorio di un processo chimico durante le operazioni di *startup*, il quale, solitamente, si scosta notevolmente dalle condizioni di funzionamento stazionario. Le informazioni che si ottengono sono particolarmente utili perché consentono di identificare e risolvere problemi operazionali connessi allo *startup*, di conoscere le conseguenze delle azioni intraprendibili durante l'avviamento e di effettuare una prima scrematura delle differenti procedure praticabili.

Tramite il simulatore Aspen HYSYS[®] Dynamics sono state analizzate due procedure di avviamento per il processo di purificazione oggetto di questa trattazione.

7.1.1 Procedura di avviamento del processo proposta

L'avviamento dell'impianto di purificazione del gas naturale sviluppato dal Politecnico di Milano (Pellegrini, 2013) deve comportare la liquefazione diretta del gas naturale, atta alla formazione degli *holdup* di liquido all'interno delle varie apparecchiature. Ciò costituisce un problema, dal momento che la liquefazione non può essere effettuata né ad alta pressione né a bassa pressione. Infatti, operando ad alta pressione si è lontani dalle condizioni di congelamento della CO₂, ma non si è in grado di assicurare un riflusso di metano liquido a causa del superamento della sua pressione critica (46.4 bar); diversamente, operando a pressioni più ridotte, la liquefazione del gas naturale è interessata da un elevato rischio di solidificazione. Per risolvere questo problema si è pensato ad una procedura di *startup* ispirata al processo Ryan-Holmes (Holmes e Ryan, 1982). Questo processo, come esposto nel Capitolo I, consiste nell'aggiunta di un componente, in generale un idrocarburo leggero, che costituisce un agente di prevenzione rispetto alla formazione del ghiaccio secco. Come mostrato in Figura 1.38, che riporta la solubilità del biossido di carbonio in funzione della temperatura in miscele CO₂/CH₄/n-C₄H₁₀ in condizioni di equilibrio vapore-liquido-solido, per una percentuale di n-butano del 10% la temperatura di solidificazione si abbassa di circa 10 °F (5.56 K). Di conseguenza, durante l'avviamento, si è pensato di alimentare una corrente di n-butano in testa alla colonna di bassa pressione, in modo tale che la sua percentuale molare sull'ultimo piatto sia pari a circa il 10%. Poiché il n-butano è più pesante di tutti gli altri componenti del gas naturale, esso non altera eccessivamente la purezza del distillato ed esce dall'impianto insieme con il prodotto di coda.

Le fasi della procedura di *startup* proposta sono qui elencate nell'ordine con cui esse vengono effettuate:

- pressurizzazione delle apparecchiature;
- accensione del condensatore *E-304*;
- accensione della pompa di riflusso *P-302*;
- accensione della pompa di ricircolo *P-301*;
- accensione del ribollitore *E-301*;
- aumento della portata di riflusso alla colonna *C-302*;
- apertura della linea dell'alimentazione liquida della colonna *C-302*;
- depressurizzazione della colonna *C-302*.

7.2 Procedura di avviamento senza l'aggiunta di *n*-butano

Prima di procedere con la descrizione dettagliata della procedura definitiva di *startup* proposta, si riportano brevemente i risultati di un'analisi precedentemente condotta, relativa ad una procedura di avviamento priva dell'aggiunta di *n*-butano. Essa prevede la pressurizzazione delle due colonne fino a circa 48 bar, in modo tale da portarsi in condizioni sfavorevoli rispetto al congelamento della CO_2 .

La pressurizzazione avviene aprendo al 100% la valvola di alimentazione all'impianto, e chiudendola una volta raggiunti i livelli di pressione desiderata per dar modo alle pressioni di uniformarsi all'interno dell'impianto. I profili di pressione delle due colonne sono riportati in Figura 7.1. Questa fase richiede circa 36 min.

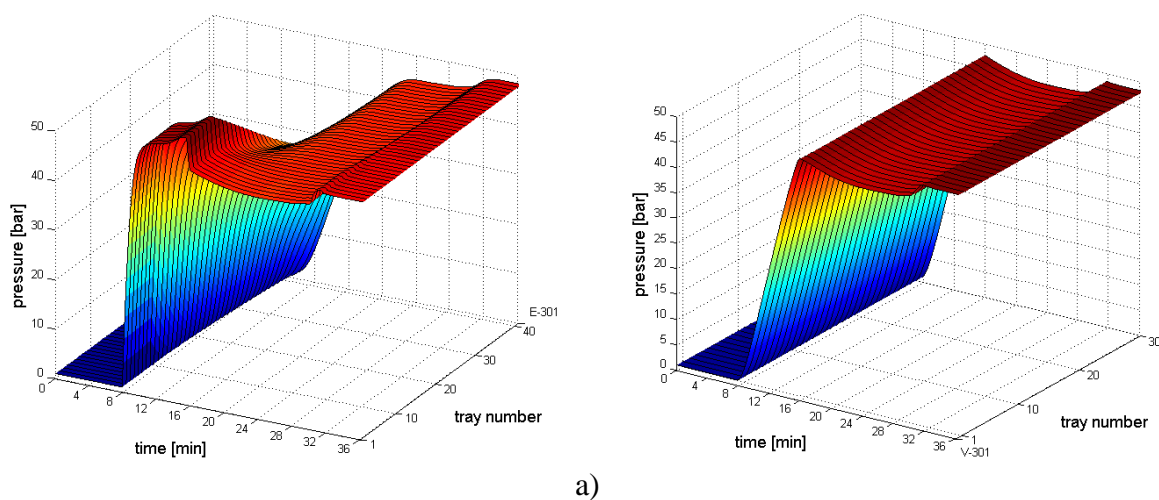


Figura 7.1. Profili di pressione all'interno delle colonne: a) colonna *C-301*; b) colonna *C-302*.

A questo punto si procede con l'accensione del condensatore *E-304* (*duty*: da 0 a 8000 kW in 10 minuti), aprendo la valvola di uscita dall'accumulatore di riflusso *VLV-330* allo 0.01% per evitare l'accumulo di azoto incondensabile. La pressione nell'accumulatore di riflusso *V-301* è regolata intervenendo sulla portata di alimentazione all'impianto. Si attende che l'accumulatore di riflusso si riempia di liquido al 50% e si diagrammano i profili riguardanti le condizioni di congelamento per il liquido che inizia a formarsi. I dati vengono riportati nelle Figure 7.2 e 7.3. Si osservi che si mantiene un margine di circa 8 °C dalla temperatura di congelamento. Questa fase richiede 18 minuti.

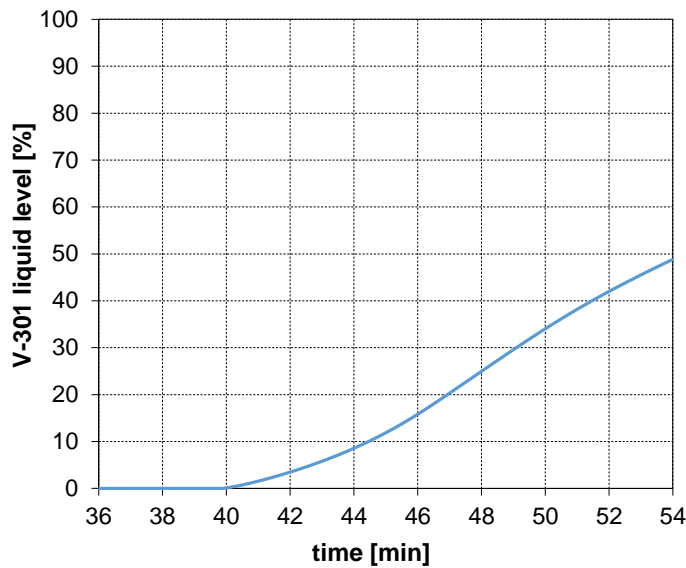


Figura 7.2. Livello di liquido nell'accumulatore di riflusso *V-301*.

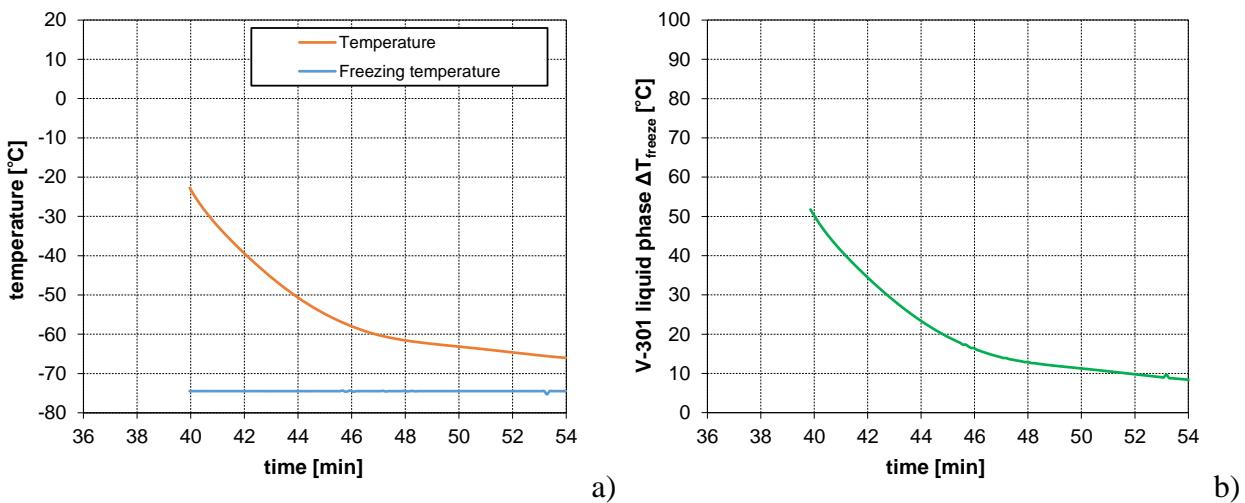


Figura 7.3. Condizioni di congelamento della CO₂ per il liquido nell'accumulatore di riflusso (*V-301*): a) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione; b) andamento del ΔT_{freeze} .

Una volta formatosi l'*holdup* all'interno dell'accumulatore di riflusso è possibile aprire la valvola del riflusso *VLV-328* ed accendere la pompa *P-302* (potenza da 0 a 15 kW in 2 minuti) ed inviare il liquido in colonna *C-302*. Il livello nell'accumulatore è mantenuto accendendo il controllore di livello *LC-V301*. Si attende la formazione degli *holdups* di liquido sui piatti e sul fondo della colonna *C-302*. Sono richiesti circa 69 minuti. I risultati relativi a questa fase vengono riportati nelle Figure 7.4 e 7.5. Si osservi che la temperatura di congelamento si abbassa coerentemente con l'aumento della purificazione del metano dovuto all'invio del riflusso liquido in colonna.

Il liquido accumulatosi sul fondo della colonna *C-302* inizia ad essere ricircolato in testa alla

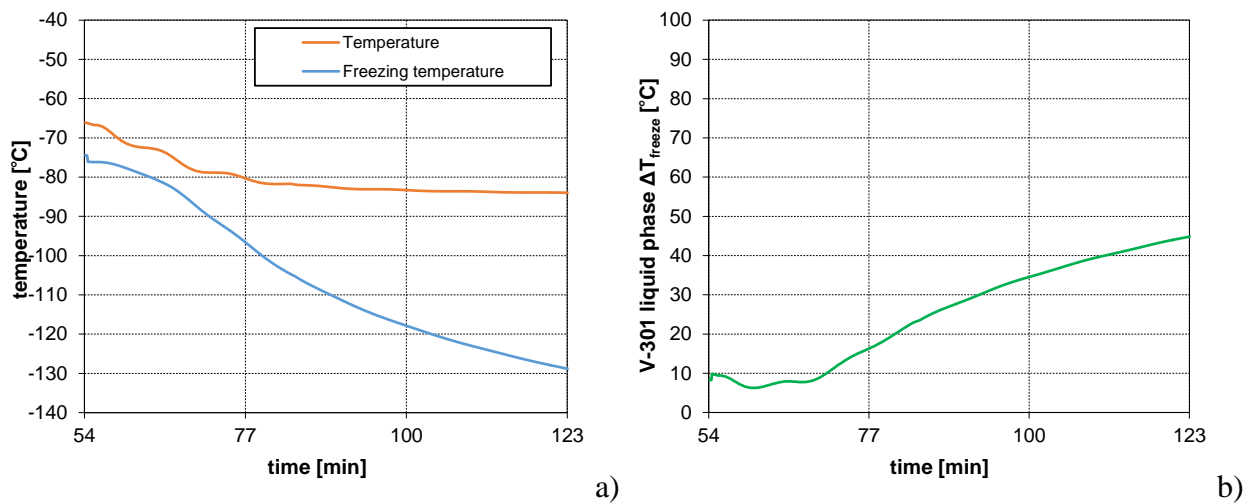


Figura 7.4. Condizioni di congelamento della CO_2 per il liquido nell'accumulatore di riflusso (*V-301*): a) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione; b) andamento del ΔT_{freeze} .

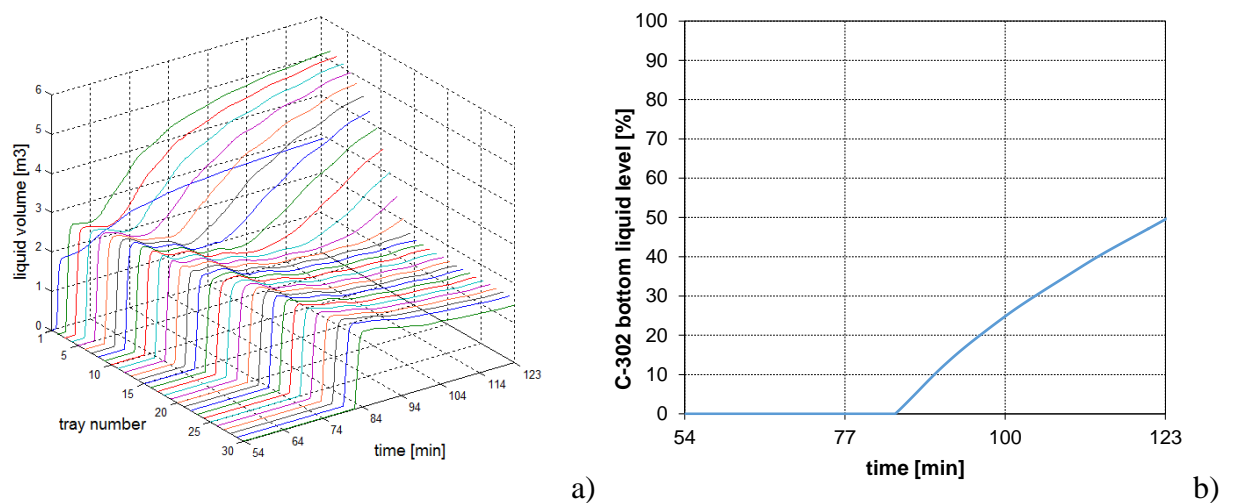


Figura 7.5. *Holdups* di liquido all'interno della colonna *C-302*: a) volume di liquido sui piatti; b) livello di liquido sul fondo colonna.

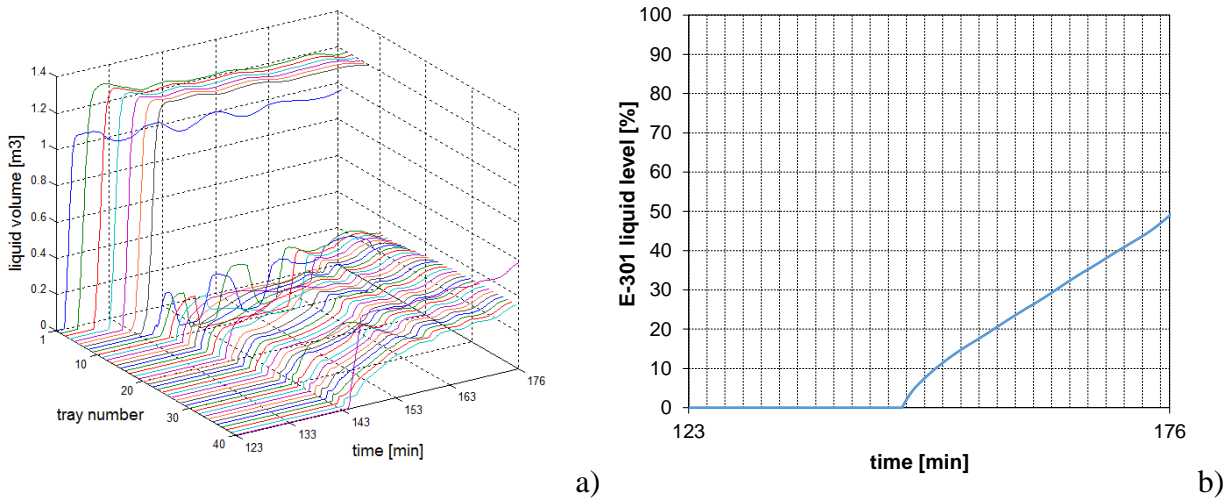


Figura 7.6. Holdups di liquido per la colonna *C-301*: a) volume di liquido sui piatti; b) livello di liquido nel ribollitore *E-301*.

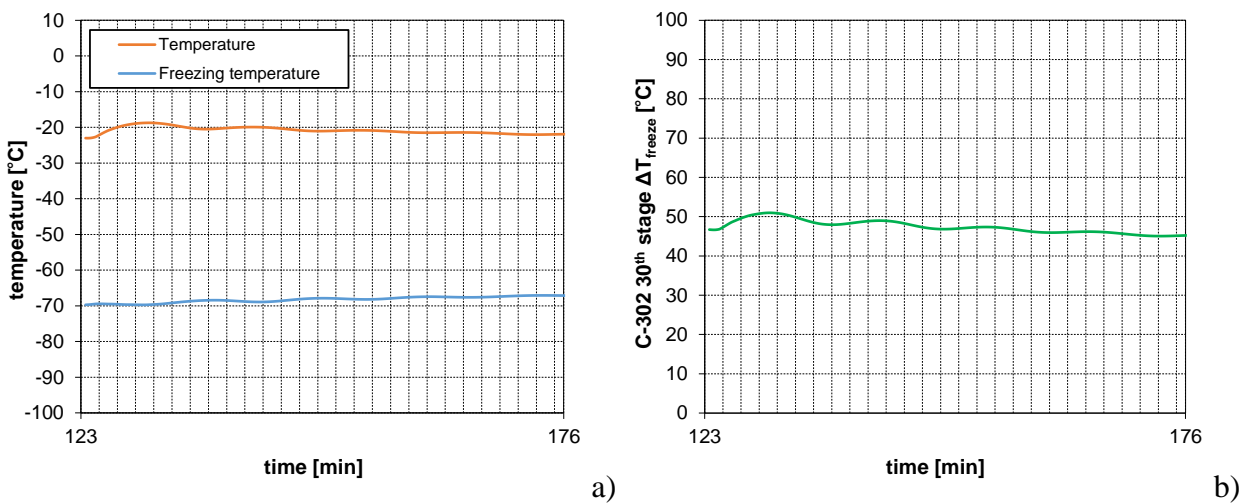


Figura 7.7. Condizioni di congelamento della CO_2 sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (*C-302*): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.

colonna *C-301* tramite accensione del controllore *LC-C302*. Si attende che si formino gli *holdups* di liquido sui piatti ed all'interno del ribollitore *E-301*. Si iniziano a diagrammare anche le condizioni di congelamento sulla sezione critica, l'ultimo piatto della colonna *C-302*. I profili relativi a questa fase sono riportati nelle Figure 7.6 e 7.7. Essa richiede circa 53 minuti.

Il ribollitore *E-301* viene acceso impostando un controllore che ne mantenga il livello di liquido pari al 50% manipolando il *duty*. Quando esso raggiunge gli 8000 kW il controllore viene lasciato in "manuale" e si accende il controllore di livello *LC-E301* che agisce sul prelievo di liquido dal ribollitore.

Al fine di evitare gli incrementi di temperatura e pressione associati all'accensione del ribollitore,

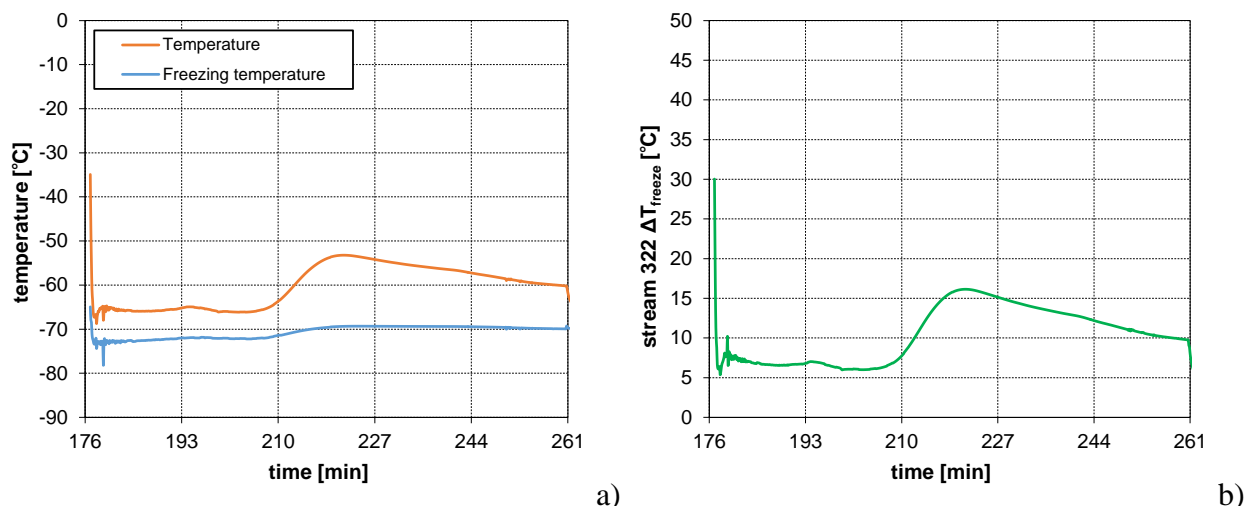


Figura 7.8. Condizioni di congelamento della CO₂ dell'alimentazione liquida della colonna C-302 (corrente 322): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.

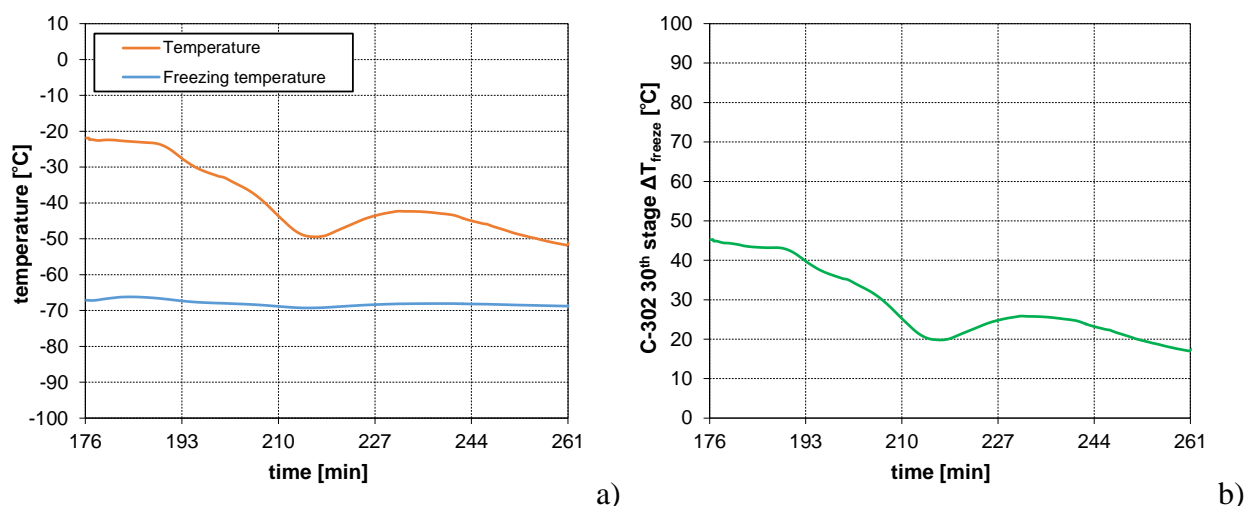


Figura 7.9. Condizioni di congelamento della CO₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.

contemporaneamente ad essa viene aperta la linea dell'alimentazione liquida della colonna C-302, impostando un controllore che mantenga il suo rapporto di vaporizzazione pari a 0 agendo sul *duty* rimosso al cooler E-302. Come mostrato in Figura 7.8, poiché il sistema si trova in condizioni di alta pressione non si ha congelamento per l'alimentazione liquida. Per quanto riguarda, invece, le condizioni di congelamento della sezione più critica, diagrammate in Figura 7.9, il ΔT_{freeze} inizia a diminuire in corrispondenza del raffreddamento della colonna dovuto all'alimentazione liquida.

Dopodiché si attende la stabilizzazione dei profili di temperatura e di pressione delle due colonne, i cui grafici sono riportati nelle Figure 7.10 e 7.11.

Per il compimento di questa fase sono richiesti circa 85 minuti.

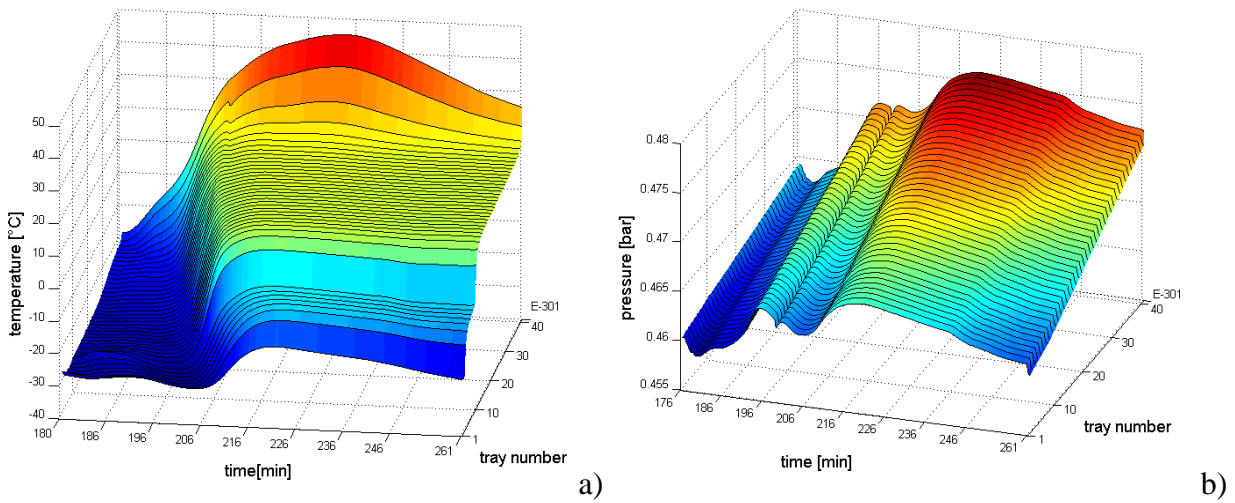


Figura 7.10. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.

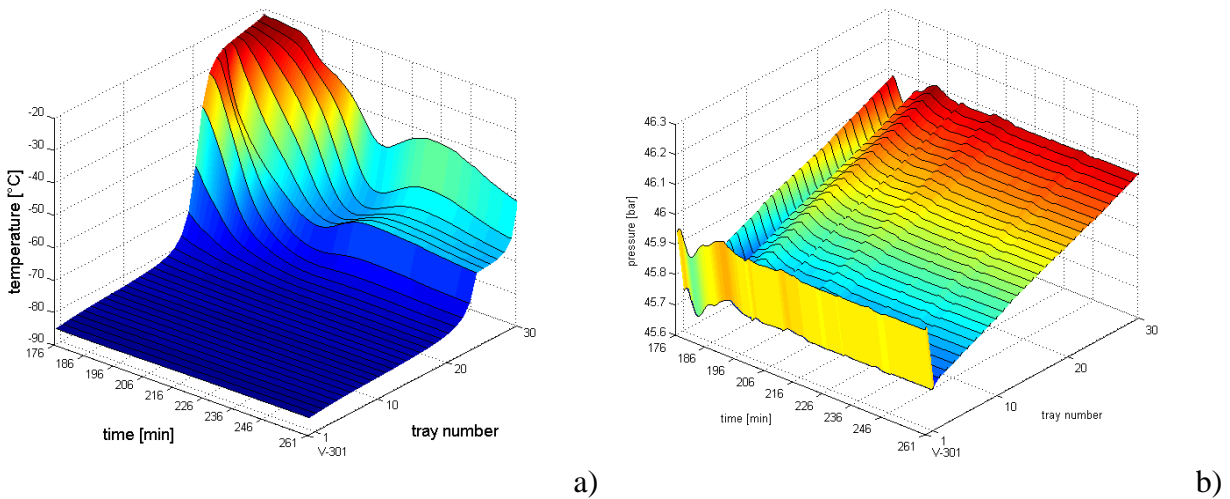


Figura 7.11. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.

Prima di proseguire con la depressurizzazione della colonna C-302, è necessario aumentare la diluizione della CO₂ presente all'interno di essa. Per compiere ciò si opera abbassando la temperatura dell'alimentazione liquida 322 al suo valore di *set-point* del funzionamento a regime, attivando il controllore TC-320 e chiudendo la valvola dell'alimentazione vapore fino al 10%. Come riportato in Figura 7.13b), quest'ultima azione provoca l'abbassamento della pressione nella colonna C-302.

Si attende fino a quando la percentuale di CO₂ in fase liquida sull'ultimo piatto della colonna C-302 raggiunge circa l'8% molare (Figura 7.12a). Sono richiesti circa 95 minuti. La verifica delle condizioni di congelamento nella sezione critica è soddisfatta. Il ΔT_{freeze} (Figura 7.12b) si mantiene al di sopra dei canonici 5 °C. In particolare esso inizialmente diminuisce per effetto dell'abbassamento della temperatura, dopodiché aumenta in associazione alla diluizione della CO₂.

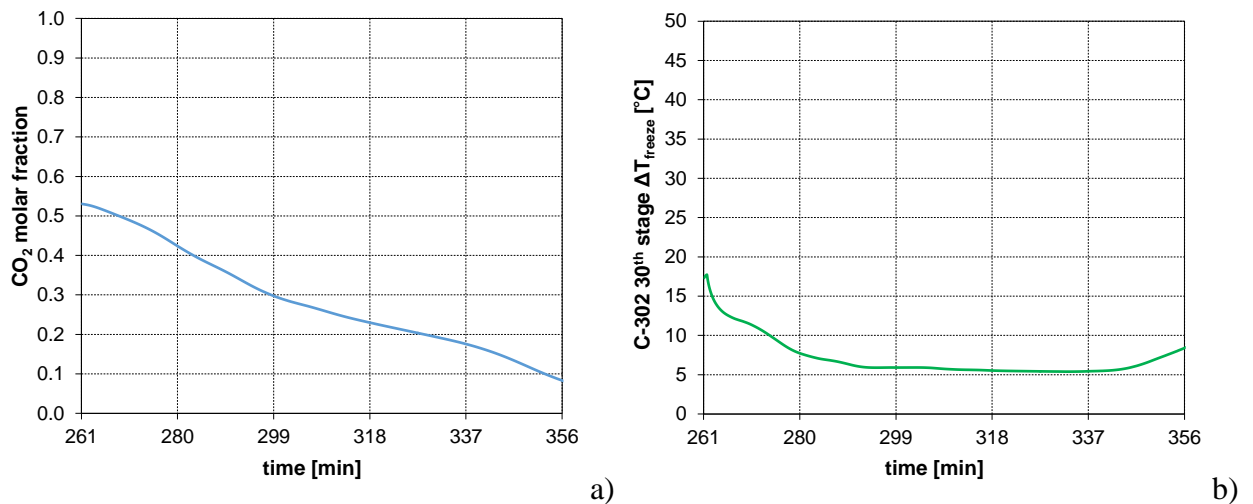


Figura 7.12. Profili sull'ultimo piatto della colonna C-302: a) concentrazione di CO₂ nella fase liquida; b) andamento del ΔT_{freeze} .

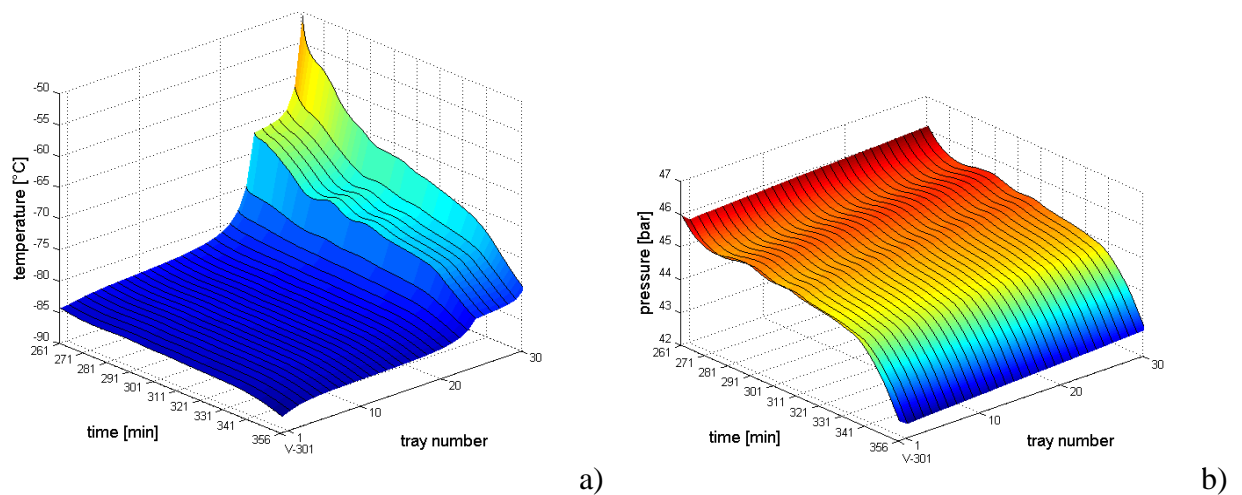
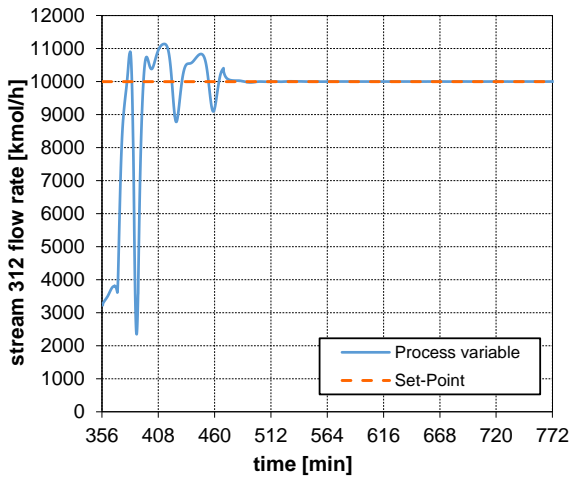


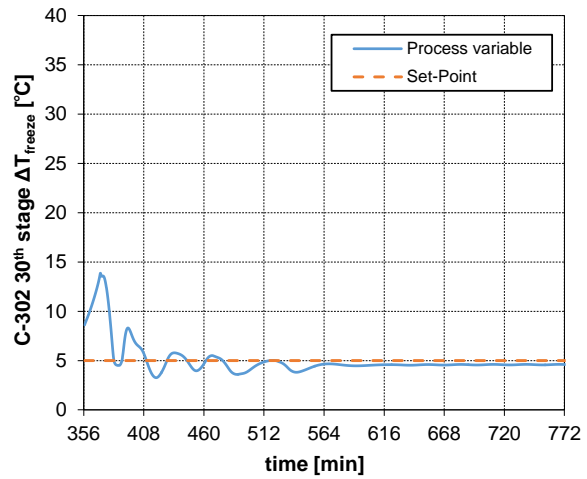
Figura 7.13. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.

Nelle condizioni raggiunte è possibile attuare la depressurizzazione della colonna C-302. Essa viene effettuata semplicemente accendendo il controllore di pressione *PC-V301*. Contemporaneamente a ciò, vengono attivati tutti i controllori dell'impianto rimanenti: il controllore di portata *FC-309*, il controllore del boilup della colonna C-301, il controllore di pressione di testa della colonna C-301, il controllore del ΔT_{freeze} ed il controllore del rapporto di riflusso della colonna C-302. Il sistema raggiunge le condizioni di funzionamento stazionarie dopo circa 7 ore dall'inizio della depressurizzazione. La durata totale delle operazioni di startup è pari a circa 13 ore.

A seguire vengono riportati tutti i diagrammi delle variabili controllate, delle quali si può apprezzare il raggiungimento di profili stazionari e coincidenti con i valori di *set-point*. In particolare le ampie oscillazioni iniziali sono associate al rapido aumento della portata di alimentazione.

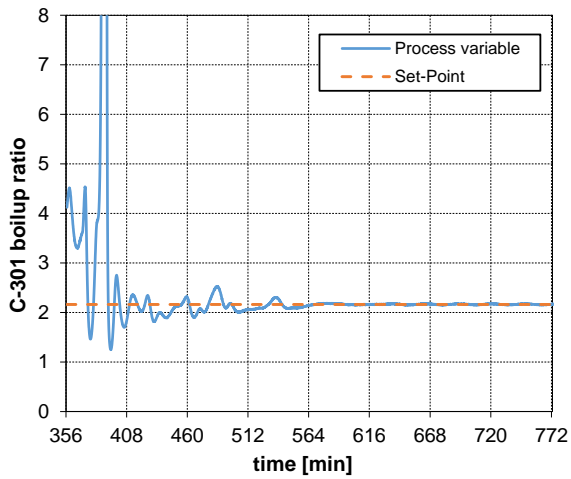


a)

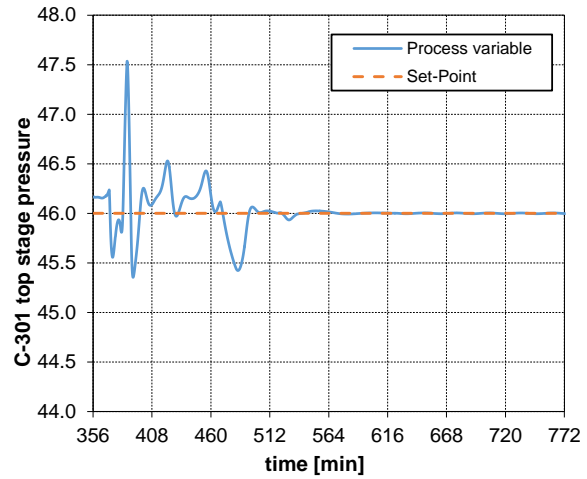


b)

Figura 7.14. Andamenti di: a) portata di alimentazione all'impianto; b) ΔT_{freeze} .

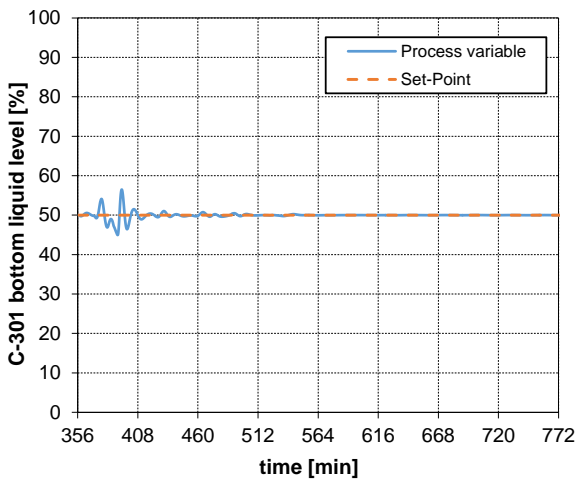


a)

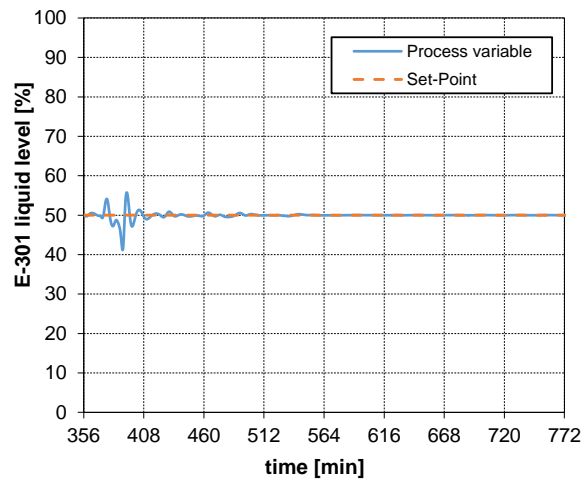


b)

Figura 7.15. Variabili controllate per la colonna C-301: a) rapporto di *boilup*; b) pressione di testa.



a)



b)

Figura 7.16. Livelli di liquido controllati per la colonna C-301: a) fondo colonna; b) ribollitore E-301.

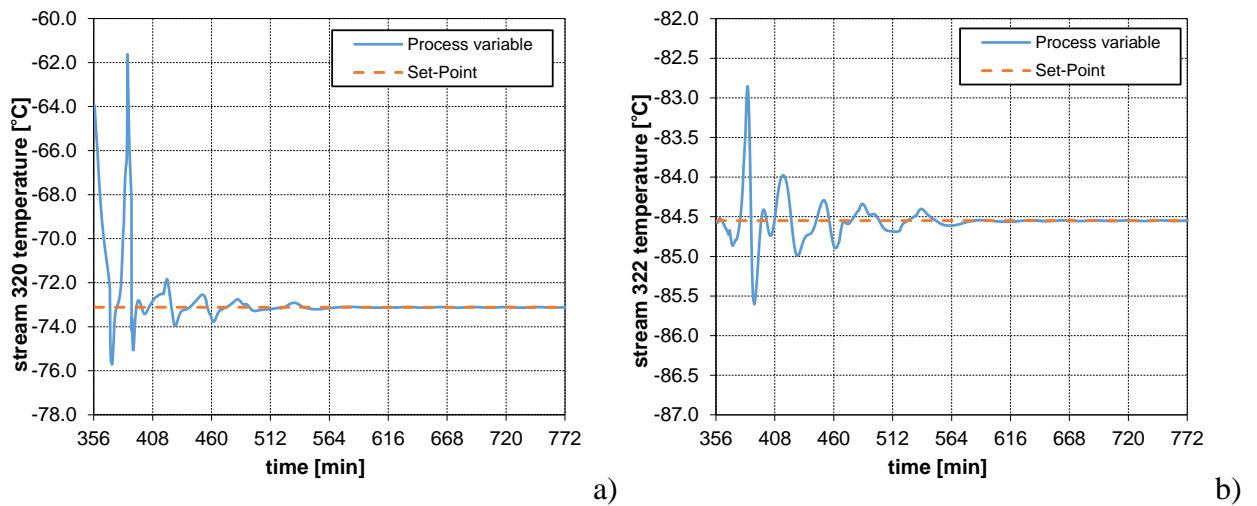


Figura 7.17. Temperature delle alimentazioni alla colonna C-302: a) corrente 320; b) corrente 322.

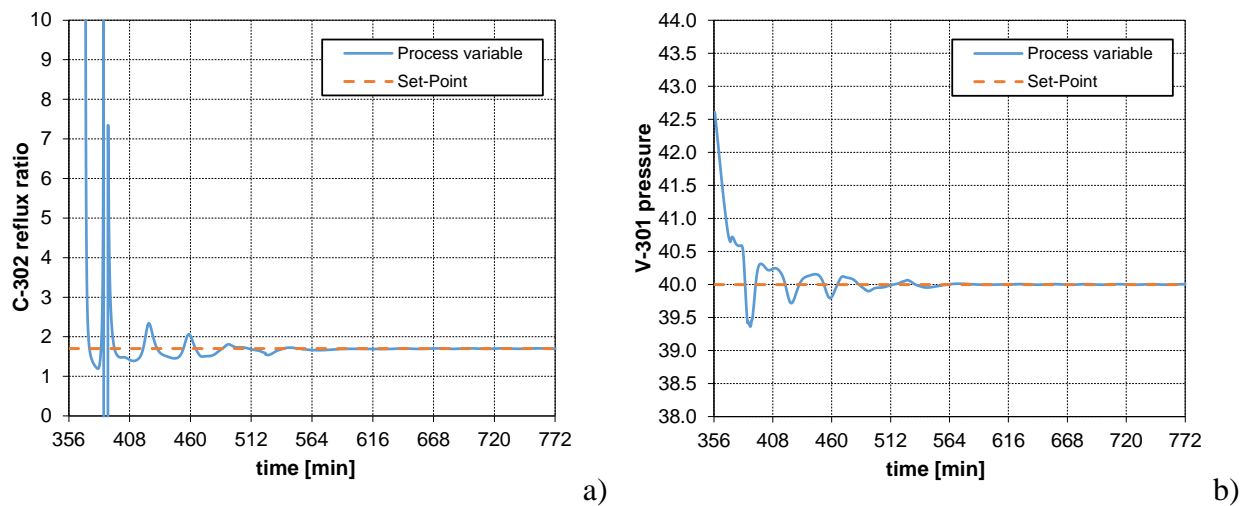


Figura 7.18. Variabili controllate per la colonna C-302: a) rapporto di riflusso; b) pressione dell'accumulatore.

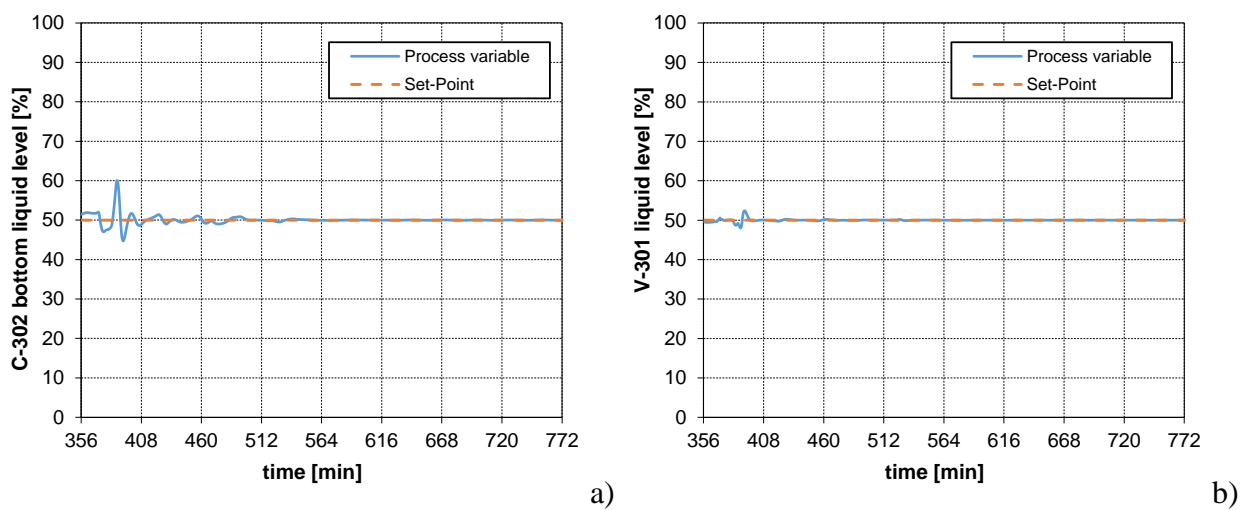


Figura 7.19. Livelli di liquido controllati per la colonna C-302: a) fondo colonna; b) accumulatore di riflusso.

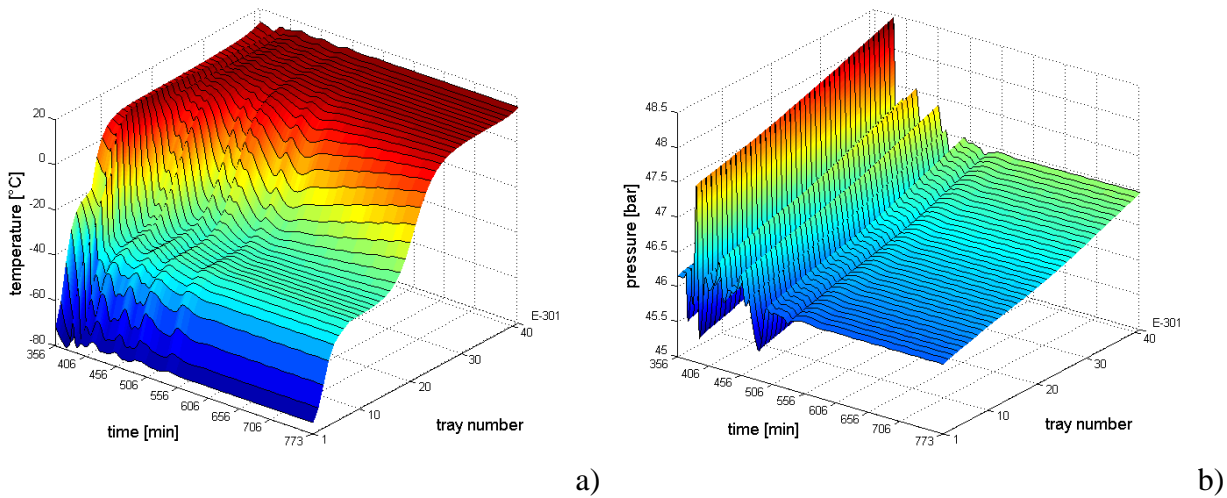


Figura 7.20. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.

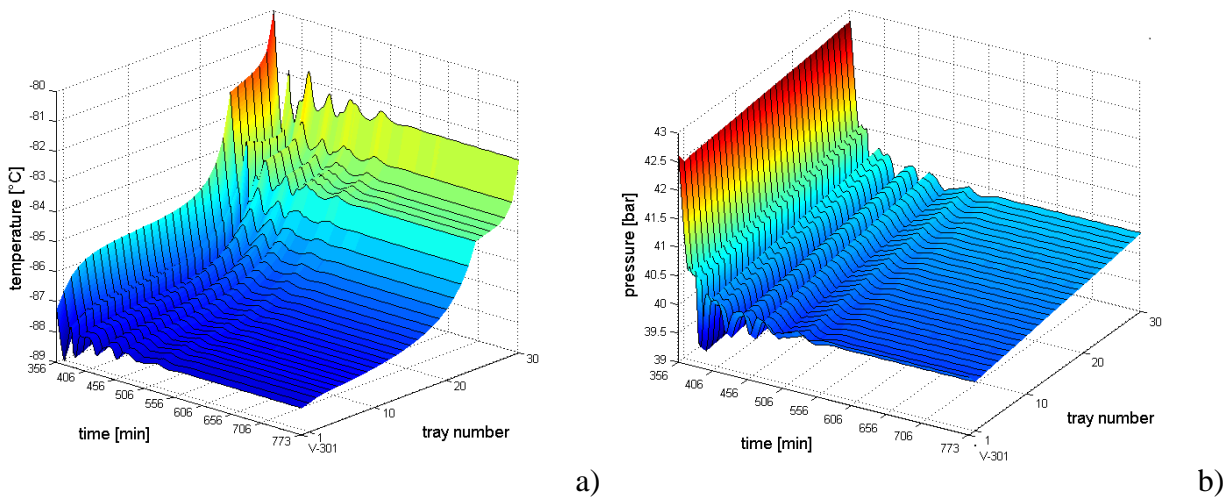


Figura 7.21. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.

Malgrado il raggiungimento di condizioni stazionarie, i risultati ottenuti per la simulazione di questa procedura risultano poco attendibili. Infatti, nelle fasi iniziali, quando la pressione del sistema è ancora elevata, all'aumentare del livello di purificazione del metano in testa alla colonna di bassa pressione si dovrebbe entrare in condizioni supercritiche, mentre il modello dinamico di Aspen HYSYS® prevede ancora la presenza di due fasi distinte, liquida e vapore. Di conseguenza, la procedura definitiva proposta è quella cui si fa riferimento all'inizio del capitolo, ispirata al processo Ryan-Holmes (Holmes e Ryan, 1982). Essa viene descritta in maniera dettagliata nei paragrafi seguenti.

7.3 Le fasi della procedura di startup proposta

Ciascuna fase della procedura di *startup* ispirata al processo Ryan-Holmes (Holmes e Ryan, 1982) viene descritta riportando e descrivendo dettagliatamente gli andamenti delle variabili di interesse. L'analisi viene sempre effettuata monitorando le condizioni di solidificazione dell'anidride carbonica e riportando i tempi necessari per ciascuna fase.

7.3.1 Pressurizzazione delle apparecchiature

La pressurizzazione dell'intero impianto viene effettuata alimentando direttamente il gas naturale da purificare e portando la pressione del sistema a 42 bar, valore intermedio rispetto a quelli di funzionamento di regime delle due colonne. Si opera aprendo al 100% la valvola di alimentazione all'impianto (VLV-309) e mantenendo chiuse le valvole di scarico del ribollitore (VLV-313F), della linea dell'alimentazione liquida (VLV-317F), del riflusso (VLV-328), del *by-pass* dello scambiatore E-303 (VLV-319), dello scarico del prodotto di testa (VLV-330) e del ricircolo (VLV-324). Inoltre, tutti i controllori dell'impianto sono mantenuti in modalità di funzionamento "manuale".

In Figura 7.22 vengono riportati i profili di pressione all'interno delle due colonne dell'impianto. Per quanto riguarda la colonna C-301, in Figura 7.22a) si osserva che la pressione degli stadi di testa cresce molto più rapidamente rispetto a quella degli stadi di fondo, perché il gas alimentato tende a fluire verso l'alto. Per dare modo alla pressione della colonna C-301 di equalizzarsi, non appena la pressione all'interno della colonna C-302 raggiunge i 48 bar, si chiude la valvola di alimentazione VLV-309. In questo modo la pressione della colonna C-302 (Figura 7.22b) inizia a diminuire. Quando

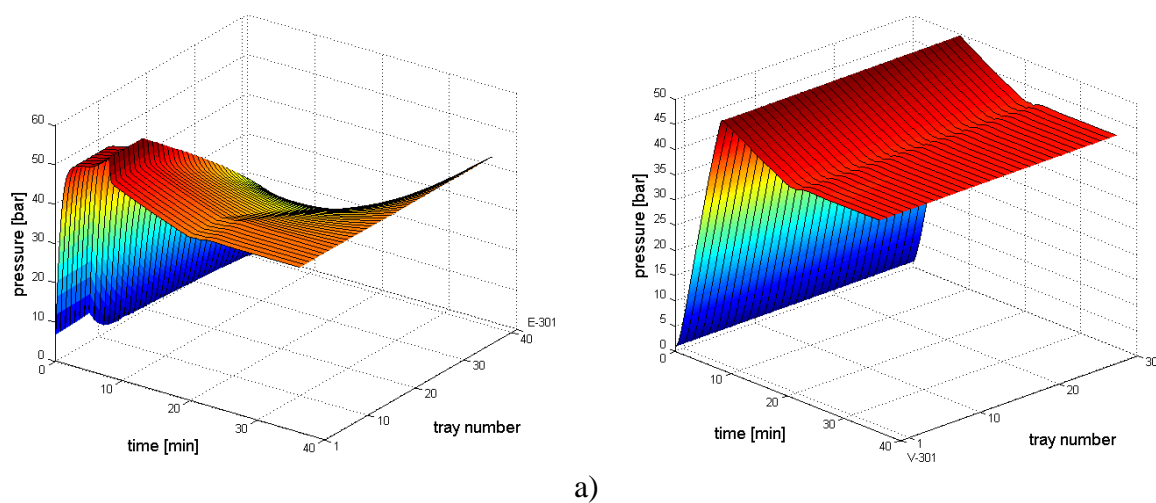


Figura 7.22. Profili di pressione all'interno delle colonne: a) colonna C-301; b) colonna C-302.

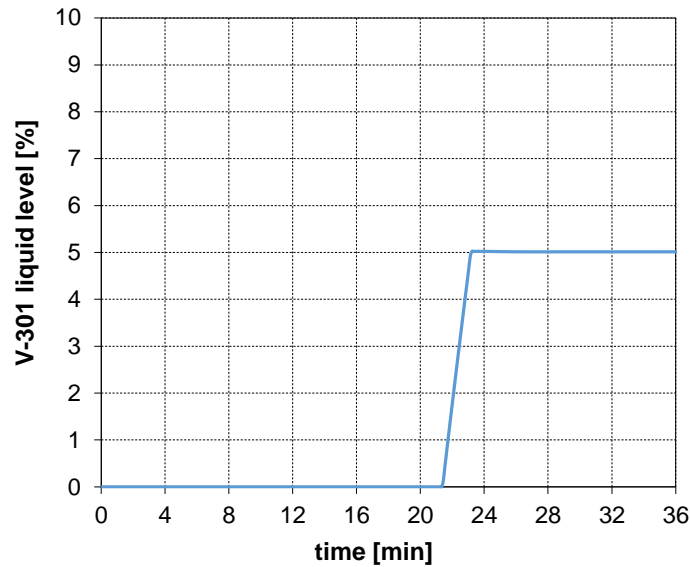


Figura 7.23. Livello di liquido nell’accumulatore di riflusso V-301.

questa raggiunge il valore desiderato di 42 bar si attiva un controllore che la mantenga tale: esso è impostato per regolare la pressione nell’accumulatore di riflusso V-301 agendo sull’apertura della valvola della corrente di alimentazione all’impianto VLV-309.

Durante la pressurizzazione si inizia ad alimentare n-butano liquido, a 25 °C e 42 bar, all’accumulatore di riflusso, finché il livello del liquido all’interno di esso (Figura 7.23) raggiunge il 5%. In questo modo, quando si inizia a liquefare il gas naturale nel condensatore, è già presente un quantitativo rilevante dell’agente di prevenzione della solidificazione.

La fase di pressurizzazione dura circa 36 minuti. Si rammenti che, per tutte le fasi analizzate nel seguito, il tempo viene sempre misurato a partire dall’inizio della pressurizzazione dell’impianto.

7.3.2 Accensione del condensatore E-304

L’accensione del condensatore E-304 viene simulata utilizzando l’oggetto “*Transfer Function*”, impostando un andamento a rampa del *duty* ad esso relativo ed imponendo che esso vari da 0 ad 8000 kW in 10 minuti. Contemporaneamente all’accensione del condensatore si continua ad alimentare il n-butano liquido all’accumulatore di riflusso V-301, impostando un controllore che mantenga la portata molare di n-butano pari al 10% di quella dell’alimentazione vapore della colonna C-302 (corrente 320). Questo dovrebbe garantire che la fase liquida sull’ultimo piatto della colonna C-302, la sezione critica nei confronti della solidificazione della CO₂, abbia un contenuto di n-butano pari a circa il 10% in moli.

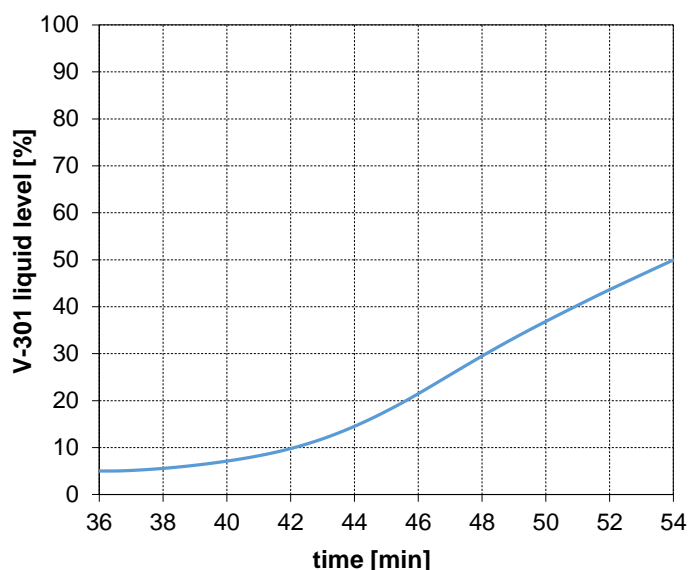


Figura 7.24. Livello di liquido nell'accumulatore di riflusso V-301.

Si attende che il livello del liquido all'interno dell'accumulatore di riflusso raggiunga il 50%. Come mostrato in Figura 7.24, ciò avviene in un tempo pari a circa 18 minuti dall'accensione del condensatore. Al fine di verificare l'assenza di congelamento vengono diagrammate la temperatura effettiva e la temperatura di congelamento della fase liquida che si forma all'interno dell'accumulatore di riflusso. I risultati sono riportati in Figura 7.25. Man mano si procede con la liquefazione, la temperatura della fase liquida diminuisce e con essa il valore del ΔT_{freeze} . Quest'ultimo, una volta che l'accumulatore è pieno al 50%, raggiunge un valore minimo pari a circa

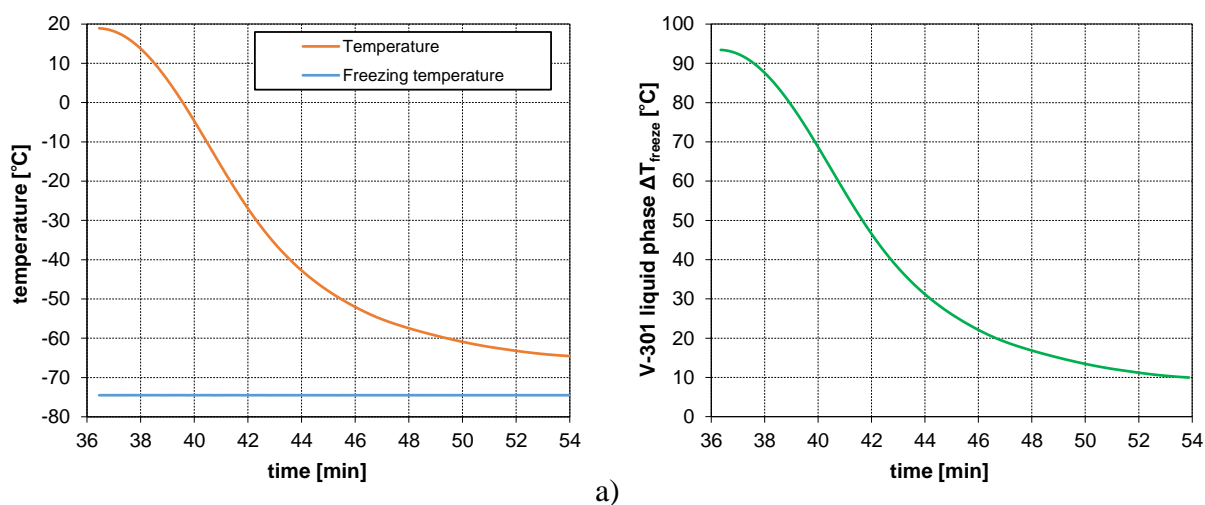


Figura 7.25. Condizioni di congelamento della CO_2 per il liquido nell'accumulatore di riflusso (V-301): a) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione; b) andamento del ΔT_{freeze} .

10 °C, superiore al minimo di 5° C generalmente considerato. La sussistenza di un tale margine è resa possibile dal continuo apporto di n-butano. Durante questa fase, ed in quelle a seguire, l’apertura della valvola di scarico del prodotto distillato (VLV-330) viene fissata al suo valore minimo (0.01%). Questo consente di evitare l’accumulo di azoto incondensabile.

7.3.3 Accensione della pompa di riflusso P-302

Una volta che il livello nell’accumulatore di riflusso raggiunge il 50% esso viene mantenuto facendo funzionare in “automatico” il relativo controllore LC-V301 che manipola il *duty* rimosso dal condensatore.

L’accensione della pompa P-302 viene simulata impostando un andamento a rampa della potenza ad essa fornita: da 0 a 15 kW in due minuti. Contemporaneamente viene aperta la valvola del riflusso con un valore di apertura che varia dallo 0 al 50% in due minuti.

Si osservi il diagramma delle temperature di congelamento per l’accumulatore di riflusso, riportato in Figura 7.26. Trascurando la piccola discontinuità iniziale, dovuta alla stabilizzazione dei calcoli del *pressure solver* associata all’apertura della valvola, il ΔT_{freeze} inizia a diminuire perché, all’aumentare del prelievo liquido dall’accumulatore di riflusso, il relativo controllore di livello fa aumentare la potenza termica rimossa al condensatore per favorire la condensazione: questo provoca un ulteriore abbassamento della temperatura. Il valore minimo raggiunto dal ΔT_{freeze} è circa 8 °C, dopodiché esso aumenta considerevolmente a causa dell’invio del riflusso liquido in colonna: la frazione di metano nei vapori di testa aumenta, e la temperatura di congelamento si riduce.

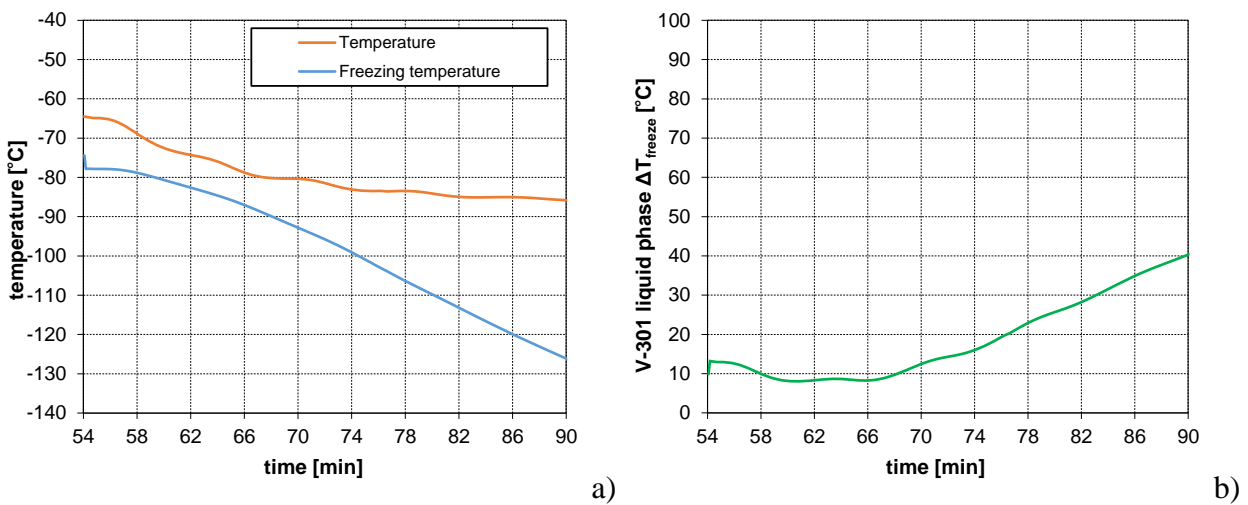


Figura 7.26. Condizioni di congelamento della CO₂ per il liquido nell’accumulatore di riflusso (V-301): a) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione; b) andamento del ΔT_{freeze} .

La fase liquida che inizia a circolare all'interno della colonna è meno esposta al rischio di solidificazione rispetto al liquido nell'accumulatore di riflusso, perché contattata con i gas caldi provenienti dalla colonna C-301. Il liquido prelevato dall'accumulatore di riflusso inizia a formare gli *holdup* sui piatti della colonna C-302, dopodiché si riversa sul fondo della colonna. Osservando il grafico in Figura 7.27a), che riporta gli andamenti nel tempo degli *holdup* di liquido sui piatti della colonna, si può apprezzare come il raggiungimento dei piatti inferiori da parte del liquido avvenga in maniera graduale. Si attende il riempimento del fondo colonna (Figura 7.27b) fino al 50% in volume di liquido. Ciò avviene dopo circa 36 minuti dall'accensione della pompa di riflusso.

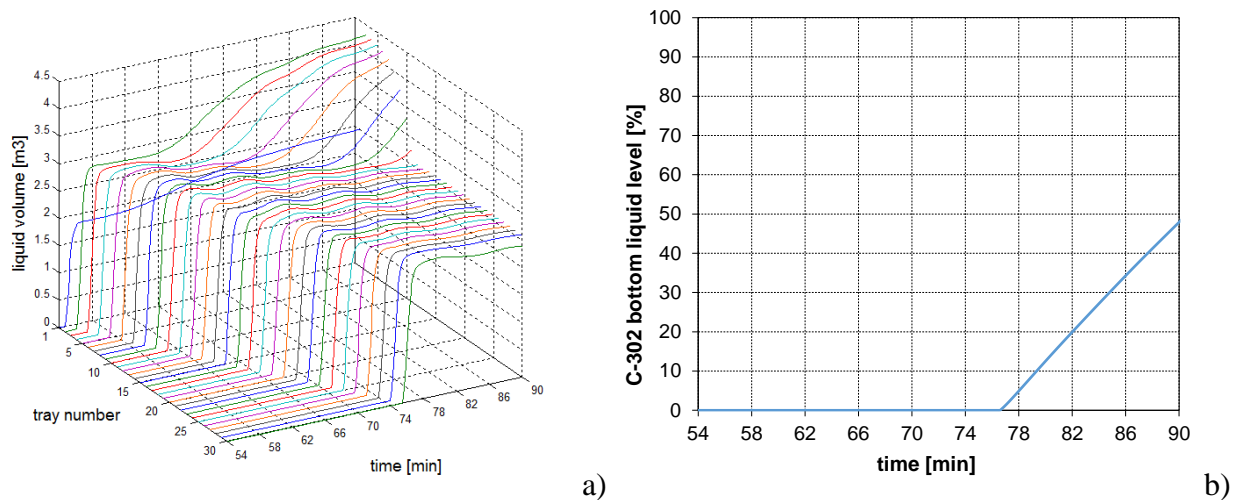


Figura 7.27. *Holdups* di liquido all'interno della colonna C-302: a) volume di liquido sui piatti; b) livello di liquido sul fondo colonna.

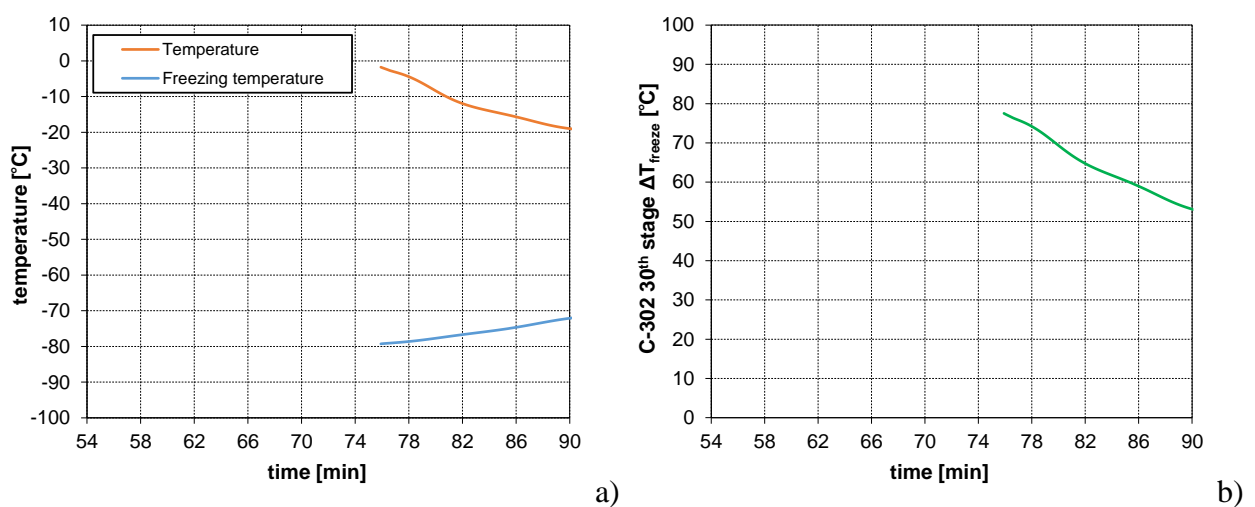


Figura 7.28. Condizioni di congelamento della CO_2 sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.

Dal momento che, durante questa fase, si forma un *holdup* di liquido sull'ultimo piatto della colonna C-302, ovvero la sezione critica per la solidificazione, è utile iniziare a diagrammarne i profili di temperatura effettiva e di congelamento. Essi sono riportati in Figura 7.28: malgrado la temperatura del liquido circolante in colonna diminuisca, si è ancora molto lontani dalle condizioni di saturazione dell'anidride carbonica.

7.3.4 Accensione della pompa di ricircolo P-301

Durante questa fase si inizia a ricircolare il liquido accumulatosi sul fondo della colonna C-302 in testa alla colonna C-301. Ciò viene effettuato semplicemente impostando il funzionamento del controllo del livello LC-C302 in "automatico". Quest'ultimo, per mantenere il *set-point* di livello desiderato, provvede all'accensione della pompa P-301 e all'apertura della valvola VLV-324.

Il liquido inviato alla colonna C-301 forma gli *holdup* sui piatti, come viene mostrato in Figura 7.29a). Si noti che gli *holdup* dei piatti al di sopra del piatto di alimentazione sono superiori, perché in questa sezione il tronco della colonna ha un diametro maggiore. In Figura 7.29b) è possibile osservare che il ribollitore si riempie al 50% di liquido dopo un tempo pari a 19 minuti dall'accensione della pompa P-301. Per quanto riguarda le condizioni di solidificazione nella sezione critica, la temperatura si mantiene ancora molto al di sopra della temperatura di congelamento (Figura 7.30).

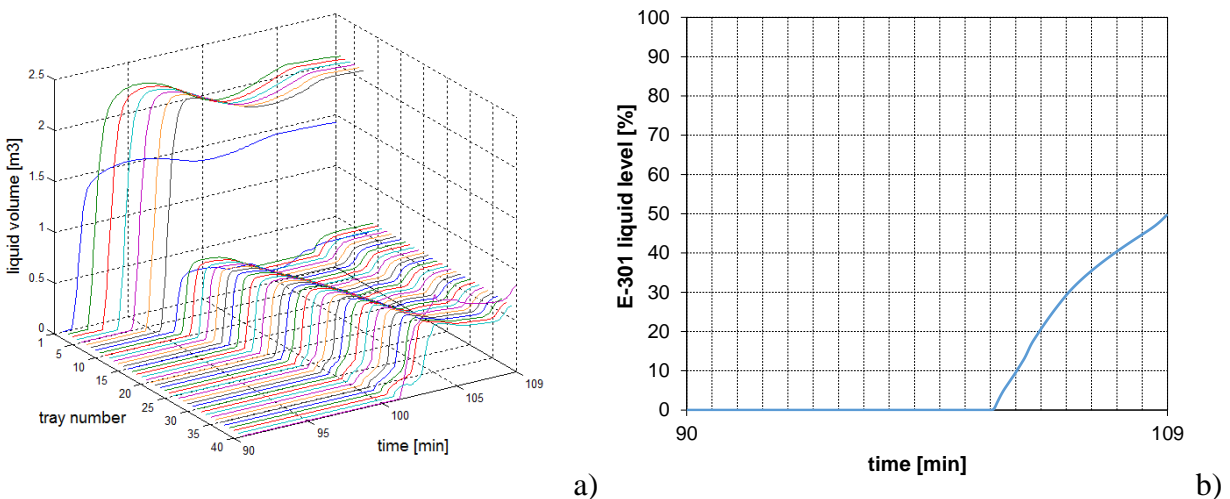


Figura 7.29. *Holdups* di liquido per la colonna C-302: a) volume di liquido sui piatti; b) livello di liquido nel ribollitore E-301.

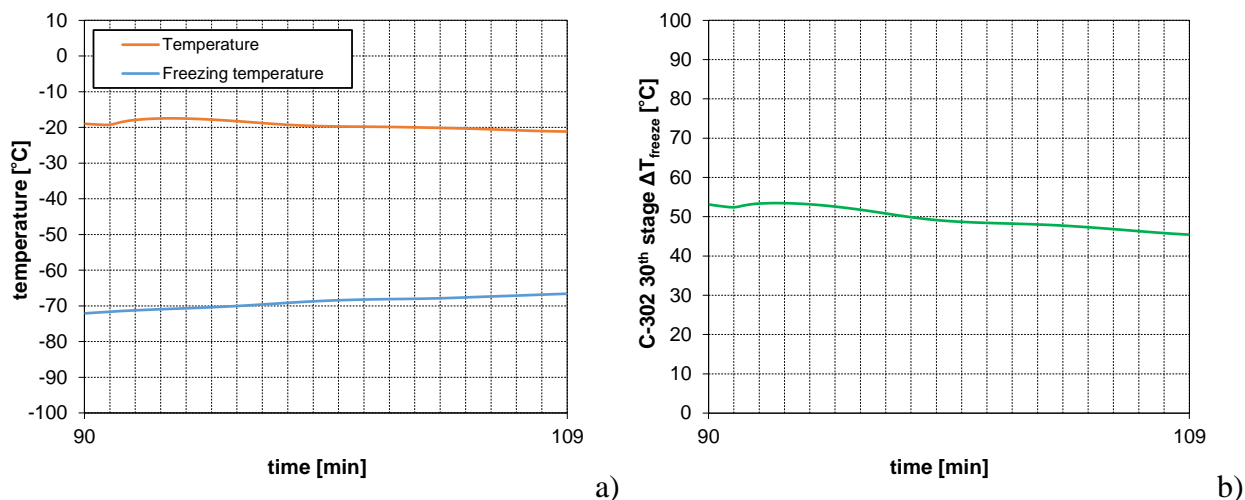


Figura 7.30. Condizioni di congelamento della CO₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.

7.3.5 Accensione del ribollitore E-301

Essendosi formato un *holdup* di liquido sufficientemente elevato (50% in volume) all'interno del ribollitore, è possibile procedere con la sua accensione. Essa viene effettuata gradualmente, impostando un controllore che regoli il livello di liquido all'interno del ribollitore e che lo mantenga pari al 50% intervenendo sull'evaporazione tramite manipolazione della potenza termica fornita. Come si osserva in Figura 7.31, quando il *duty* raggiunge gli 8000 kW, dopo circa 2.5 minuti dall'accensione del controllore, esso viene lasciato fisso a tale valore. A questo punto il controllo del livello di liquido all'interno del ribollitore viene effettuato attivando il controllore originale *LC-E301 SPLT*, che regola la portata di liquido scaricato.

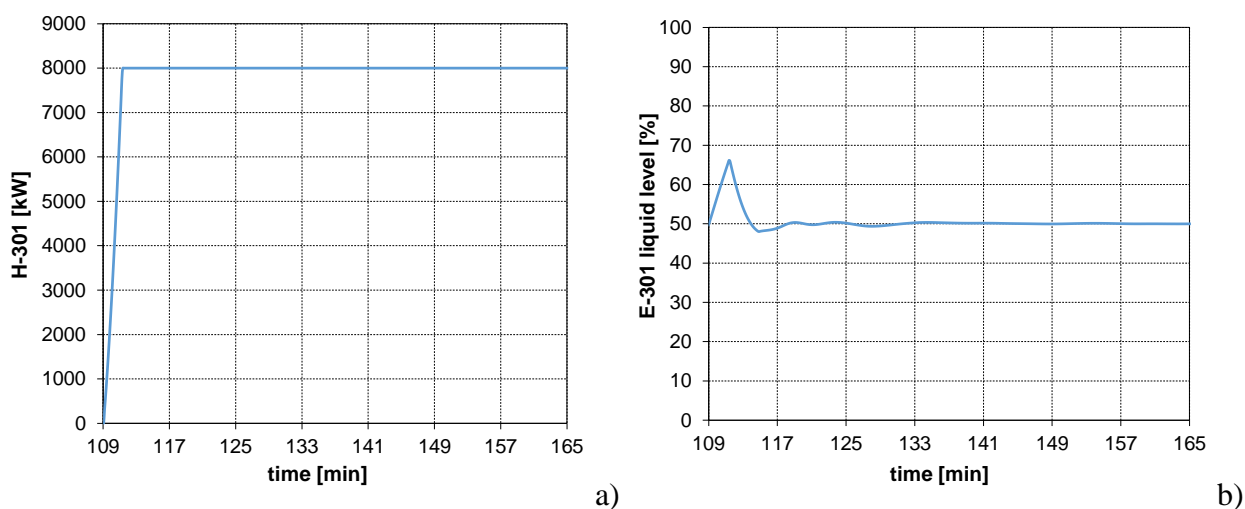


Figura 7.31. Andamenti delle variabili del ribollitore: a) potenza fornita; b) livello di liquido percentuale.

Per evitare un eccessivo aumento della pressione del sistema, dovuto ai vapori prodotti dal ribollitore, il controllo della pressione dell'accumulatore di riflusso *V-301* non viene più condotto agendo sulla valvola di alimentazione *VLV-309*, ma sulla valvola di scarico dei vapori di distillato *VLV-330*, come da configurazione originale: il *set-point* rimane pari a 42 bar. Il distillato vapore, che fuoriesce a bassa temperatura, inizia a preraffreddare la portata di alimentazione all'impianto all'interno dello scambiatore *E-305*. Inoltre esso è molto ricco in metano (circa il 98% in moli), sebbene contenga tracce di n-butano a causa della continua alimentazione di quest'ultimo all'accumulatore di riflusso.

A questo punto la valvola dell'alimentazione *VLV-309* viene utilizzata per regolare la pressione di testa della colonna *C-301* (Figura 7.32b). Essa viene incrementata fino al suo valore di esercizio,

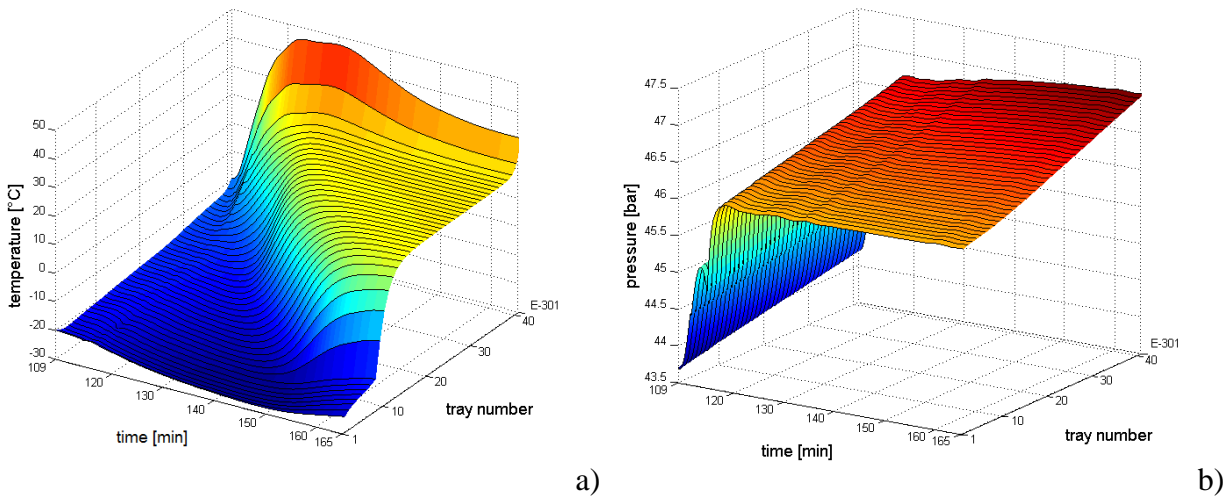


Figura 7.32. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna *C-301*.

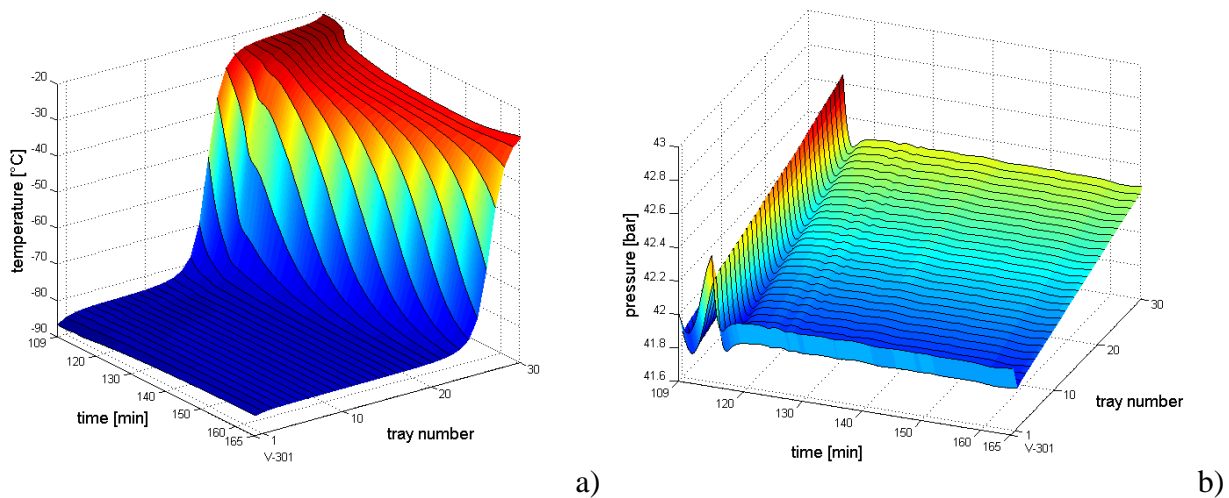


Figura 7.33. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna *C-302*.

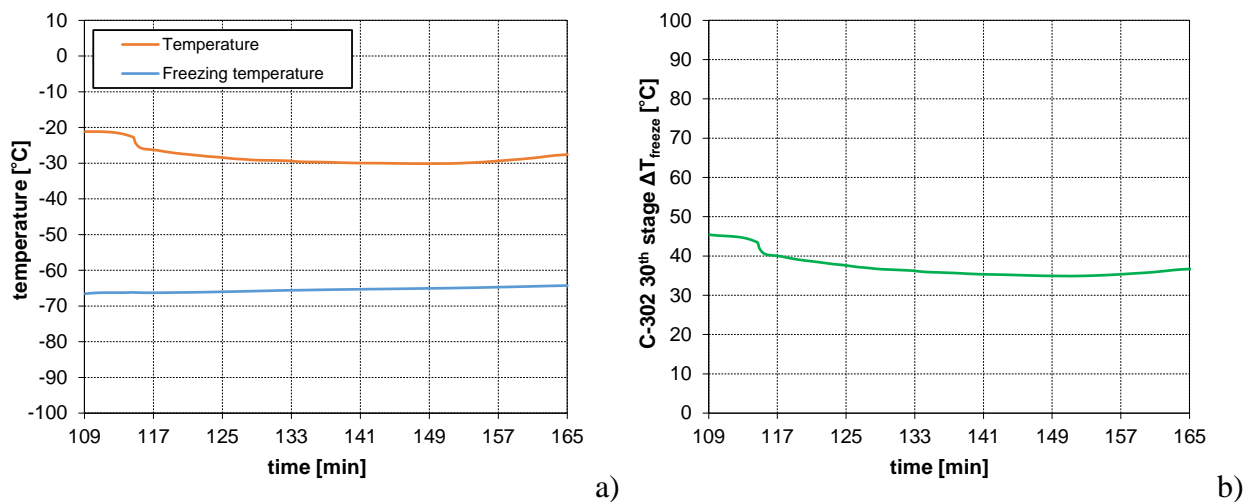


Figura 7.34. Condizioni di congelamento della CO₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.

pari a 46 bar, al fine di cautelarsi contro il possibile congelamento associato all'imminente raffreddamento della colonna. La temperatura della colonna C-301 cresce in corrispondenza dell'accensione del ribollitore (Figura 7.32a). Si attende la parziale stabilizzazione dei profili di temperatura e di pressione della colonna C-301: sono richiesti circa 56 minuti dall'accensione del ribollitore. In Figura 7.33b) si osserva l'incremento di pressione in colonna C-302 dovuto ai vapori prodotti nel ribollitore, e l'effetto dell'azione del controllore precedentemente descritto, che riporta la pressione a 42 bar.

Come si può osservare in Figura 7.34, anche durante questa fase il sistema si mantiene lontano dalle condizioni di congelamento.

7.3.6 Aumento della portata di riflusso alla colonna C-302

Per quanto riguarda la colonna C-302, prima di effettuare azioni quali l'apertura della linea dell'alimentazione liquida, l'interruzione dell'apporto di n-butano o la depressurizzazione, è necessario ridurre il quantitativo di CO₂ presente sui piatti. La percentuale molare di CO₂ sull'ultimo piatto della colonna C-302 è ancora molto elevata e pari a circa il 50%. Di conseguenza se si riducesse la pressione in colonna, o se si interrompesse l'alimentazione di n-butano quale agente di prevenzione, si rischierebbe la solidificazione. L'apertura dell'alimentazione liquida comporterebbe il rischio della solidificazione del liquido a valle della valvola di espansione VLV-322 in quanto i vapori di testa della colonna C-301 sono ricchi in CO₂ ma poveri di n-butano.

La riduzione della concentrazione di CO₂ in colonna è fattibile incrementando la portata di riflusso. Si opera aumentando la potenza fornita alla pompa P-302 da 15 kW a 21 kW (il 70% del

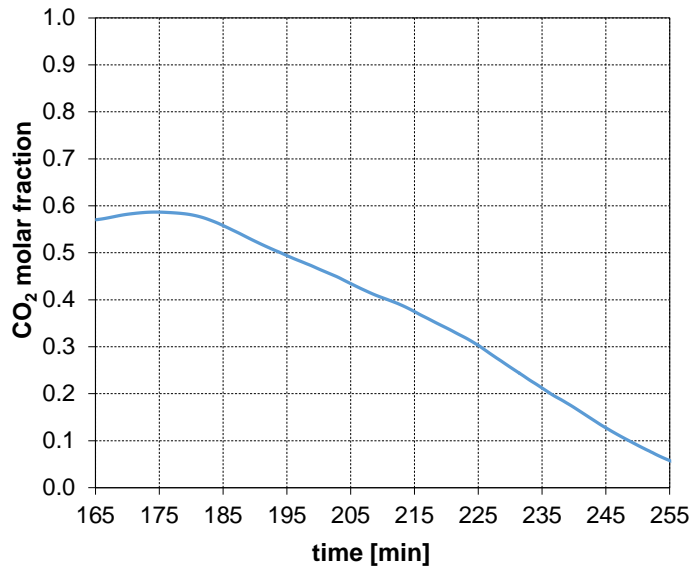


Figura 7.35. Frazione molare di anidride carbonica sull'ultimo piatto della colonna C-302.

range di funzionamento che va da 0 a 30 kW). Come mostrato in Figura 7.35 l'aumento del reflusso di metano fa incrementare la diluizione della CO₂ anche sul fondo della colonna C-302. Si lascia che il processo operi in queste condizioni finché la percentuale di anidride carbonica sull'ultimo piatto della colonna C-302 raggiunge il 5% in moli. Questa fase richiede circa 90 minuti.

Poiché temperature più basse spostano gli equilibri dei piatti verso composizioni più ricche in metano, per facilitare l'abbassamento della temperatura, contemporaneamente all'aumento del reflusso, si imposta il funzionamento in "automatico" del controllore TC-320 che agisce sul *by-pass* dello scambiatore di calore E-303.

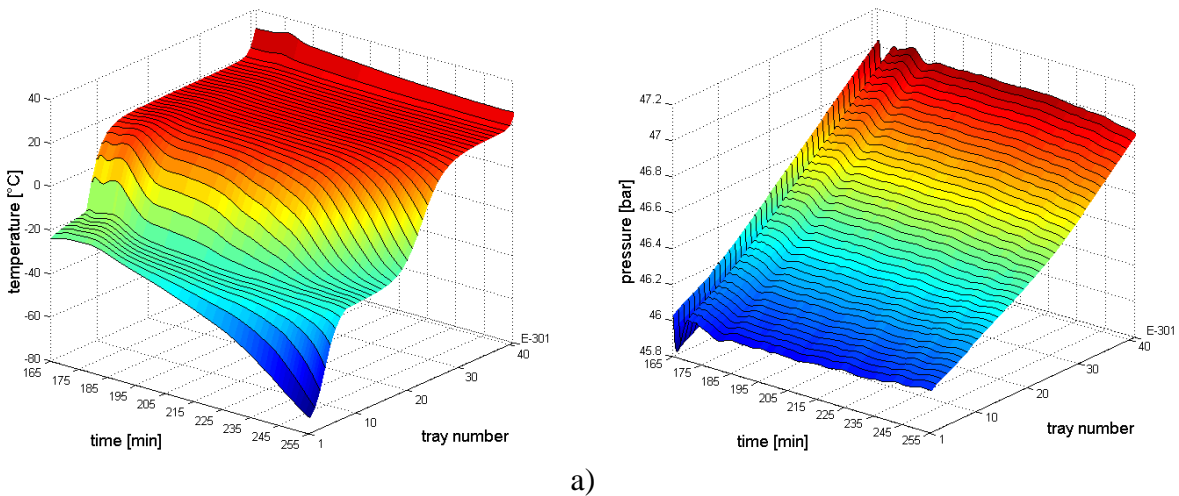


Figura 7.36. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-301.

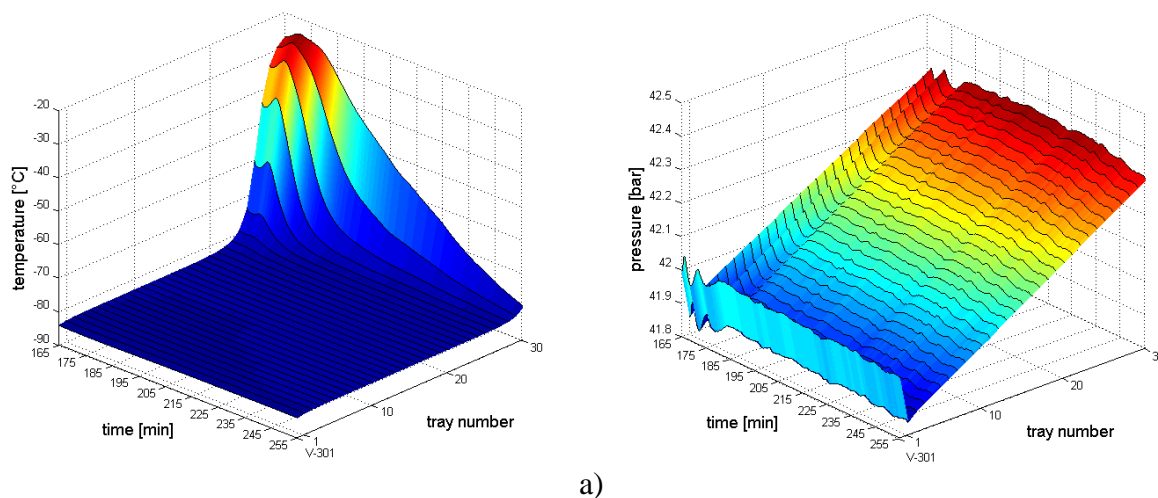


Figura 7.37. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.

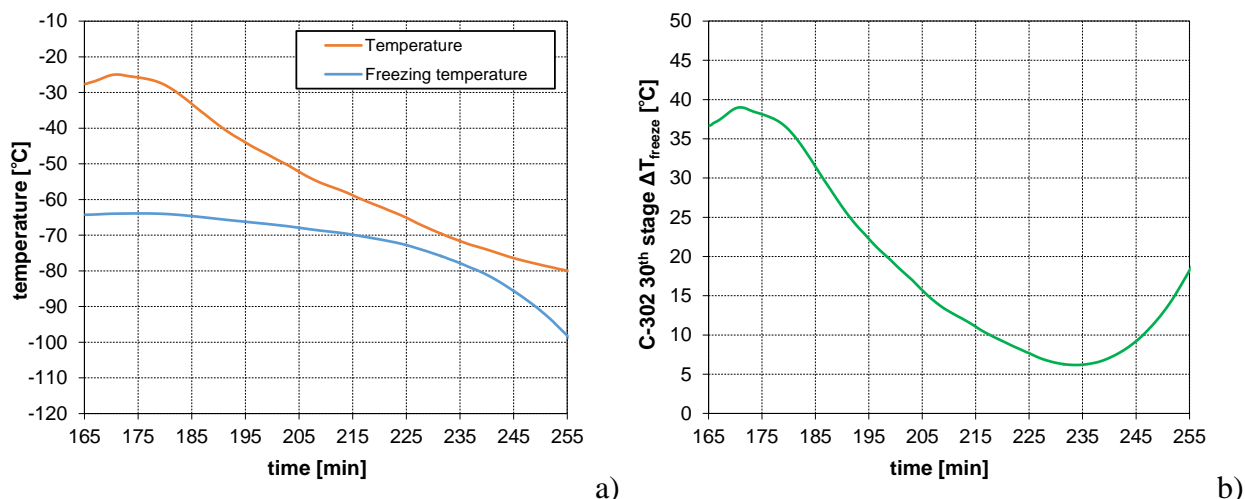


Figura 7.38. Condizioni di congelamento della CO₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.

Osservando le Figure 7.36a) e 7.37a) risulta evidente come le temperature delle due colonne si portino a valori inferiori, specialmente la temperatura degli ultimi piatti della colonna C-302. Le pressioni rimangono pressoché inalterate, eccetto la pressione della colonna C-301 (Figura 7.36b) che inizialmente subisce una leggera diminuzione in concomitanza dell'aumento del riflusso, che provoca un incremento della quantità di vapore liquefatta e una maggiore aspirazione dalla colonna C-301.

L'incremento del rapporto di riflusso consente di ridurre la temperatura in maniera graduale, evitando il raggiungimento di condizioni favorevoli alla solidificazione della CO₂. Come si può osservare in Figura 7.38 il ΔT_{freeze} presenta un andamento a minimo a causa della sovrapposizione di due effetti: la diminuzione iniziale è provocata dalla diminuzione della temperatura effettiva, il

successivo aumento è causato dalla diluizione della CO₂ in fase liquida, che abbassa la temperatura di congelamento. Si noti che il valore minimo del ΔT_{freeze} è superiore ai 5 °C.

7.3.7 Apertura della linea dell'alimentazione liquida della colonna C-302

Nelle condizioni raggiunte è possibile attivare la linea dell'alimentazione alla colonna C-302, aprendo la valvola VLV-317 F ed accendendo il cooler E-302. La temperatura della corrente liquida 322 è portata al suo valore di *set-point* di regime attivando il controllore TC-322. Poiché i vapori provenienti dalla colonna C-301 sono poveri in CO₂, la fase liquida che si forma si mantiene sufficientemente lontana dalle condizioni di congelamento (Figura 7.39).

L'introduzione in colonna di una corrente liquida molto ricca in metano consente di mantenere la diluizione della CO₂, non rendendo più necessario il proseguimento dell'alimentazione di n-butano o il mantenimento dell'invio di un'elevata portata di riflusso alla colonna C-302. Quindi, contemporaneamente all'apertura della linea del liquido, viene chiusa la valvola di alimentazione del n-butano all'accumulatore di riflusso e la potenza della pompa P-302 viene riportata al suo valore originario di 15 kW.

La liquefazione di parte dei vapori circolanti nell'impianto provoca un abbassamento di pressione, di conseguenza il controllore della pressione della colonna C-301 agisce incrementando la portata di alimentazione (valvola VLV-309). Questo fatto viene sfruttato per portare la portata di alimentazione al valore di *set-point*: quando essa raggiunge i 10000 kmol/h, il controllore di portata classico, agente sulla valvola VLV-309, viene impostato per il funzionamento in "automatico".

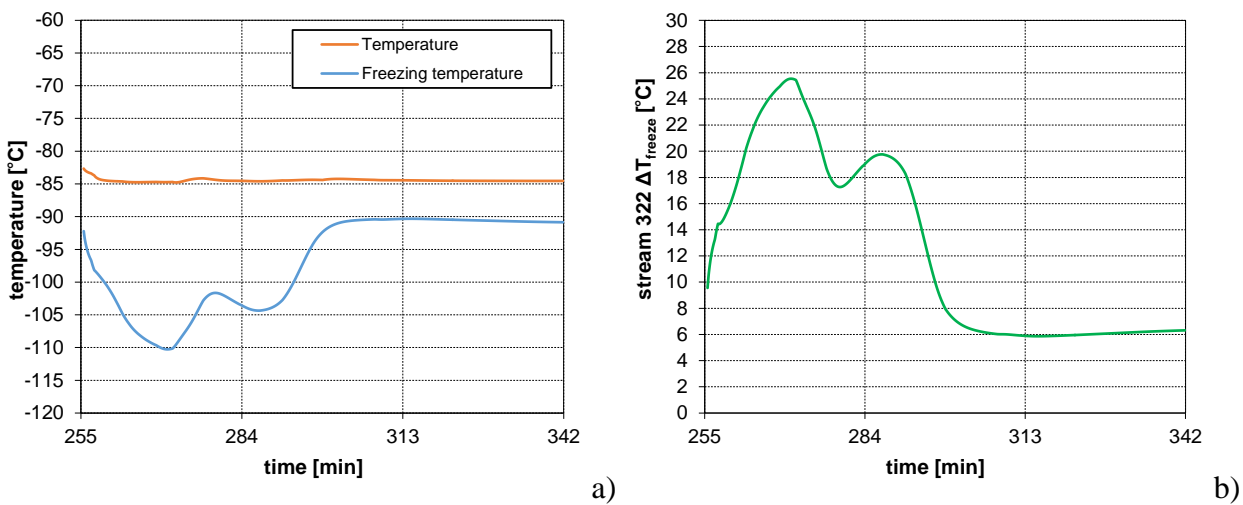


Figura 7.39. Condizioni di congelamento della CO₂ dell'alimentazione liquida della colonna C-302 (corrente 322): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.

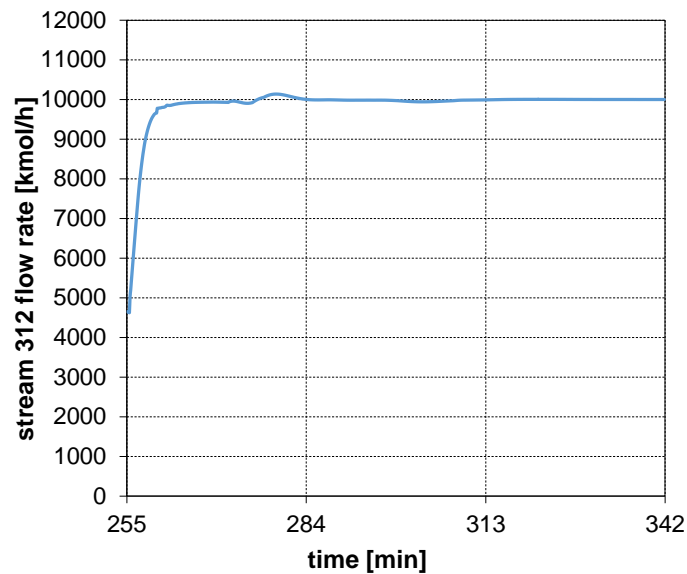


Figura 7.40. Andamento della portata di alimentazione alla colonna *C-301* (corrente 312).

Il profilo di portata è diagrammato in Figura 7.40. Poiché la valvola *VLV-309* non è più disponibile per il controllo della pressione di testa della colonna *C-301*, quest'ultima viene regolata attivando il controllore di pressione della configurazione originale, agente sull'apertura della valvola del prelievo dei vapori di testa (*VLV-316*).

Dopo alcune pendolazioni, dovute alle variazioni introdotte a livello di riflusso, di portata e dell'interruzione dell'apporto di *n*-butano, i profili di temperatura delle due colonne, riportati nelle Figure 7.41a) e 7.42a) si stabilizzano ed assumono le configurazioni tipiche del funzionamento a regime.

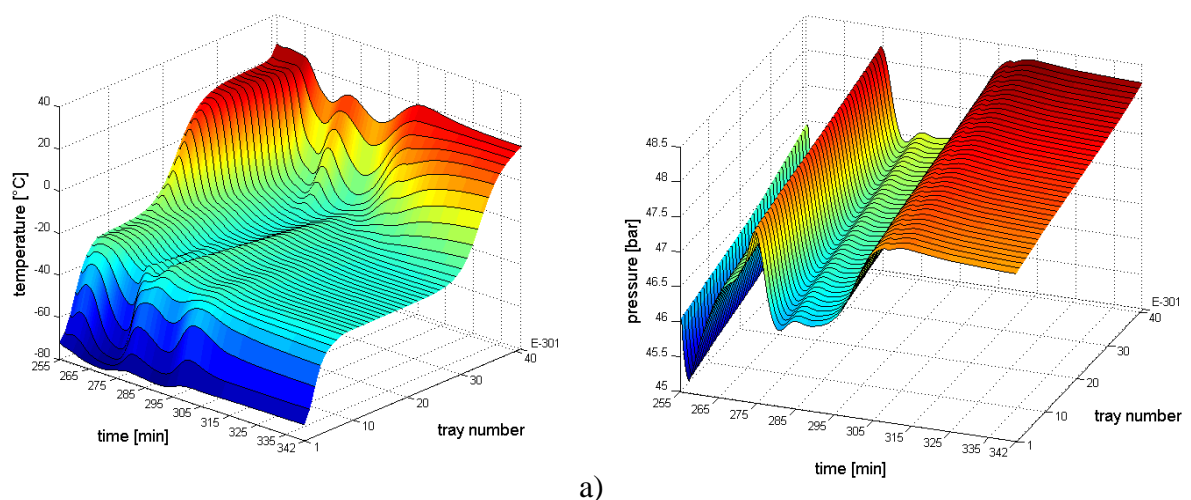


Figura 7.41. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna *C-301*.

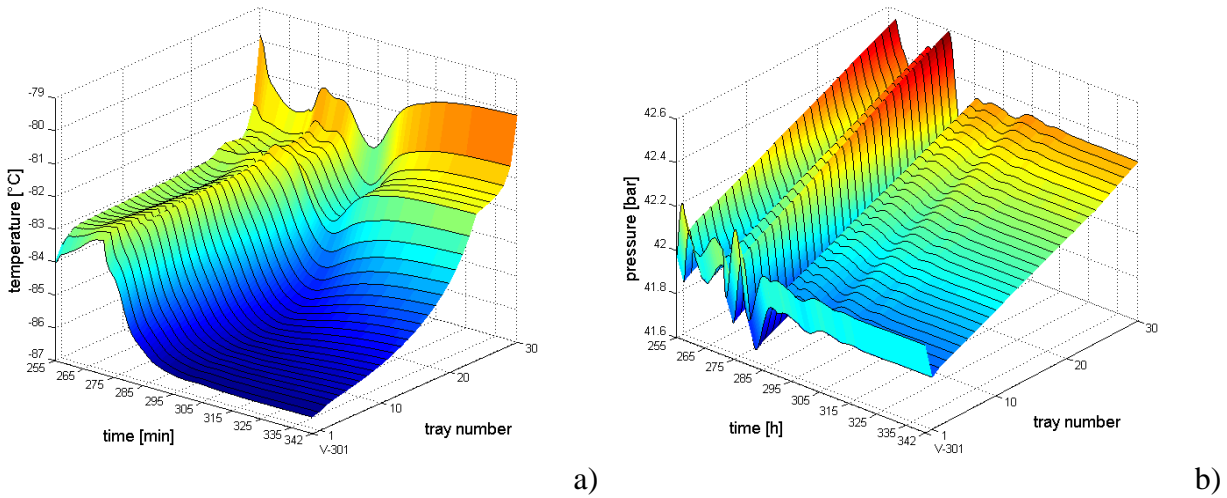


Figura 7.42. Andamento dei profili a) di temperatura e b) di pressione in colonna C-302.

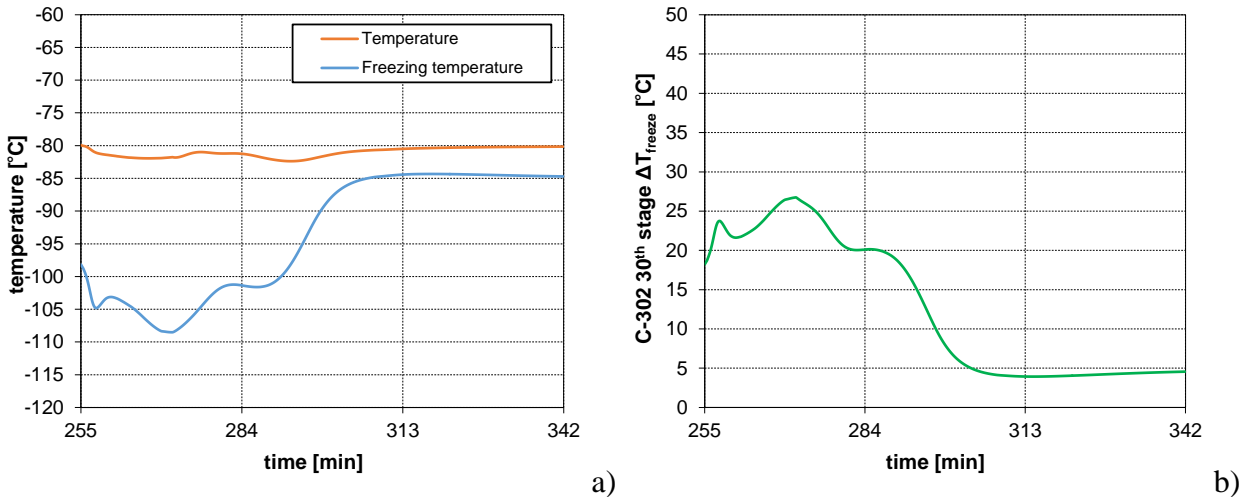


Figura 7.43. Condizioni di congelamento della CO₂ sull'ultimo piatto della colonna di bassa pressione (C-302): a) andamento del ΔT_{freeze} ; b) andamenti della temperatura effettiva e della temperatura di solidificazione.

Per quanto riguarda la pressione della colonna C-301, in Figura 7.41b), essa raggiunge valori di circa 1 bar superiori rispetto a quelli di *set-point*. Questo è dovuto al fatto che la pressione della colonna C-302 è ancora piuttosto elevata (42 bar) e non è tale da fornire un salto di pressione adeguato affinché la valvola VLV-316 (che rimane aperta al 100%) riesca a gestire l'incremento della portata di alimentazione. La stabilizzazione dei profili di temperatura e di pressione richiede circa 87 minuti.

Anche il ΔT_{freeze} della sezione critica (Figura 7.43b) risente di queste oscillazioni e si stabilizza ad un valore molto prossimo ai 5 °C del funzionamento a regime.

7.3.8 Depressurizzazione della colonna C-302

La depressurizzazione della colonna C-302, da 42 bar a 40 bar, deve avvenire molto lentamente, per non destabilizzare i profili di composizione e di temperatura raggiunti dal sistema. Essa viene effettuata aprendo molto lentamente (circa 20% in 4 ore) la valvola VLV-330 ed impostando il controllore della pressione nell'accumulatore di riflusso VLV-330 a 40 bar. Come mostrato in Figura 7.44 la depressurizzazione della colonna C-302 dà modo alla pressione della colonna C-301 di riportarsi al valore desiderato di 46 bar.

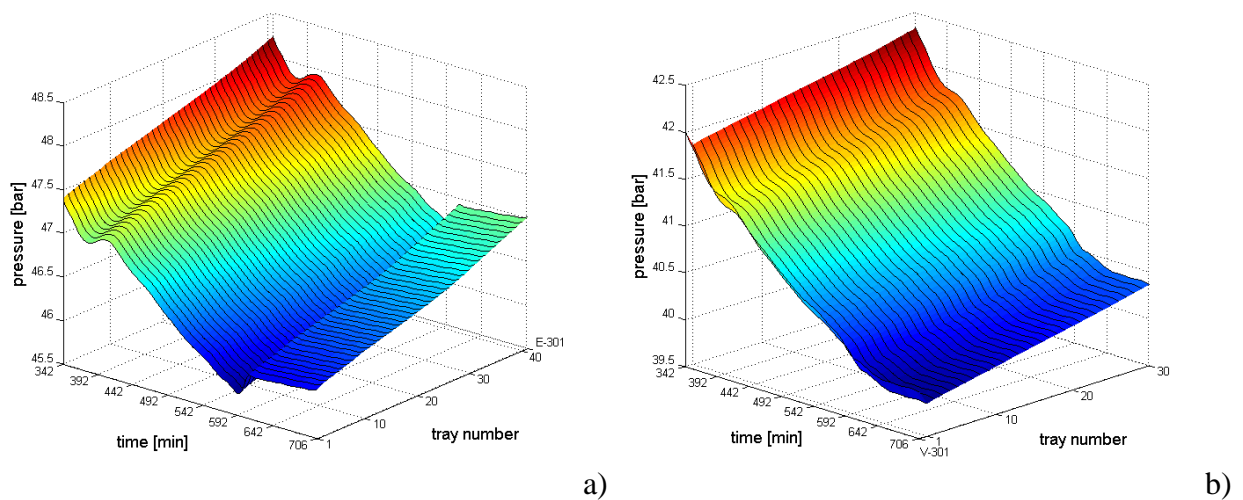


Figura 7.44. Andamento dei profili di pressione: a) colonna C-301; b) colonna C-302.

Contemporaneamente all'inizio della depressurizzazione vengono attivati i rimanenti controllori del processo: il controllore del *boilup* della colonna C-301, il controllore del rapporto di riflusso della colonna C-302 e quello del ΔT_{freeze} . Se questi controllori venissero attivati in una delle fasi precedenti provocherebbero l'insorgere di oscillazioni instabili.

Dopo circa 6 ore dall'inizio della depressurizzazione il sistema raggiunge le condizioni di funzionamento a regime.

A seguire vengono riportati tutti i diagrammi delle variabili controllate, delle quali si può apprezzare il raggiungimento di profili stazionari e coincidenti con i valori di *set-point*.

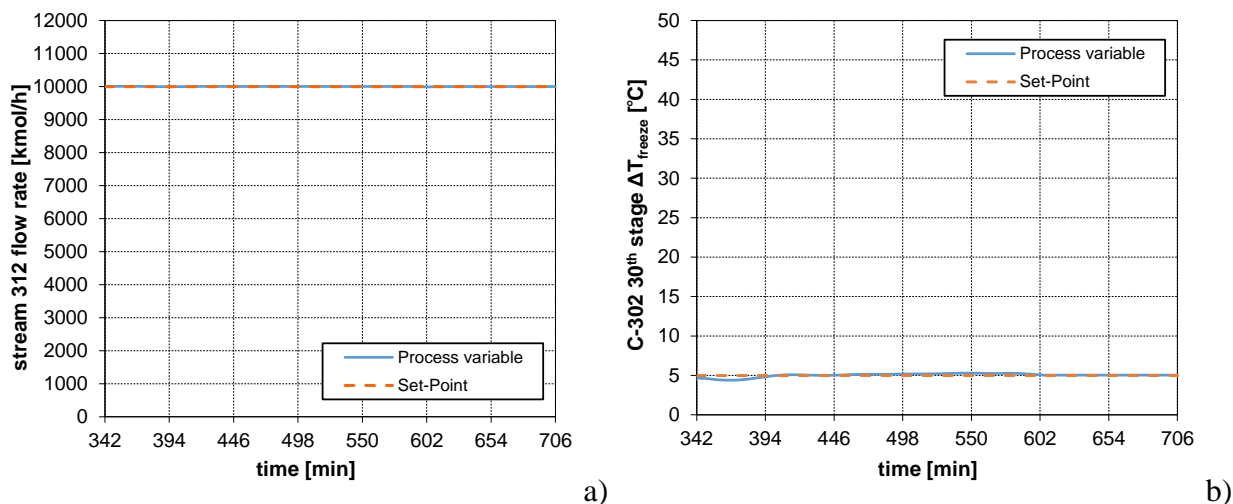


Figura 7.45. Andamenti di: a) portata di alimentazione all'impianto; b) ΔT_{freeze} .

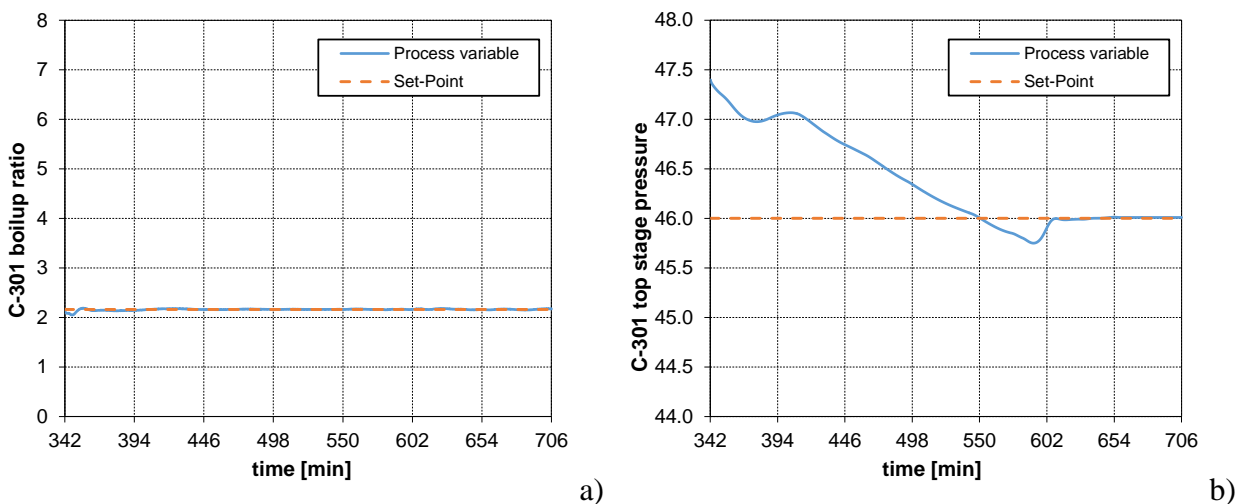


Figura 7.46. Variabili controllate per la colonna C-301: a) rapporto di *boilup*; b) pressione di testa.

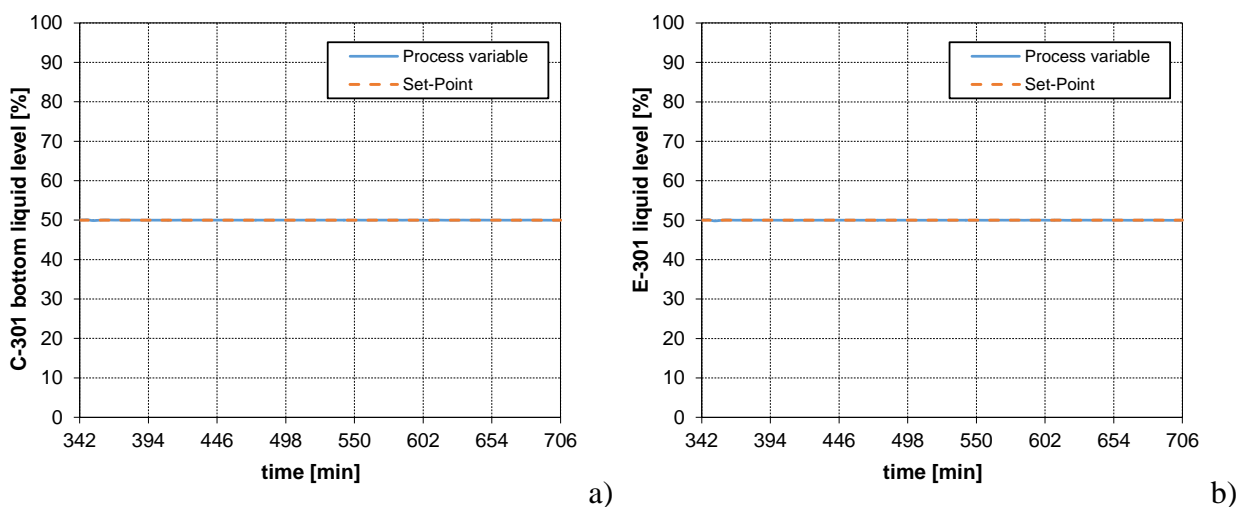
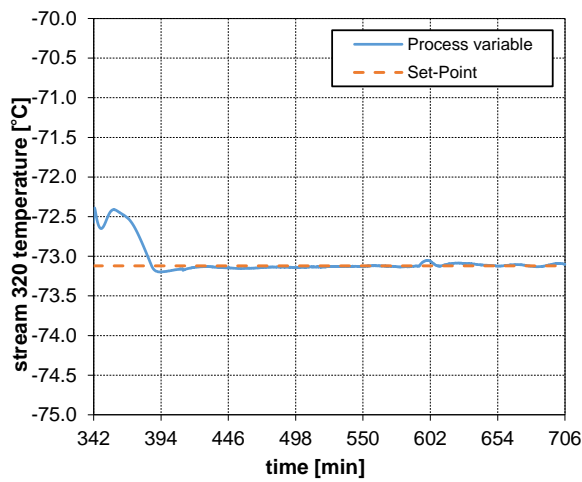
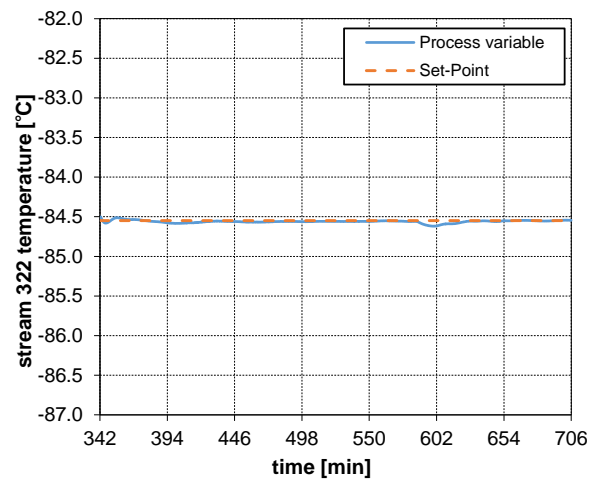


Figura 7.47. Livelli di liquido controllati per la colonna C-301: a) fondo colonna; b) ribollitore E-301.

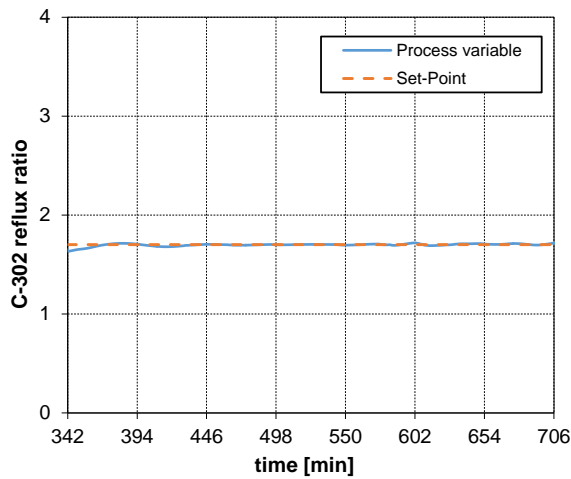


a)

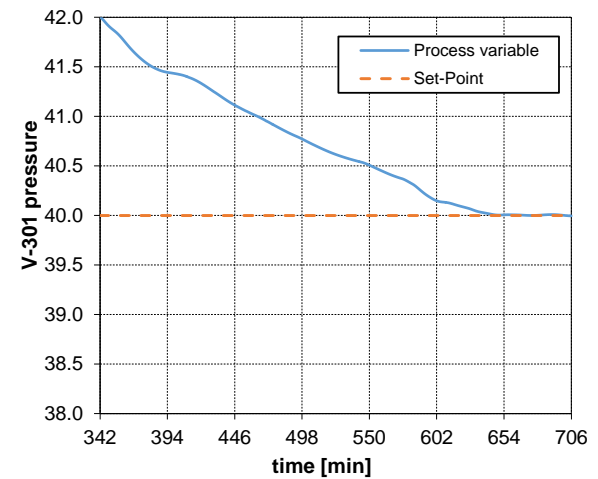


b)

Figura 7.48. Temperature delle alimentazioni alla colonna C-302: a) corrente 320; b) corrente 322.

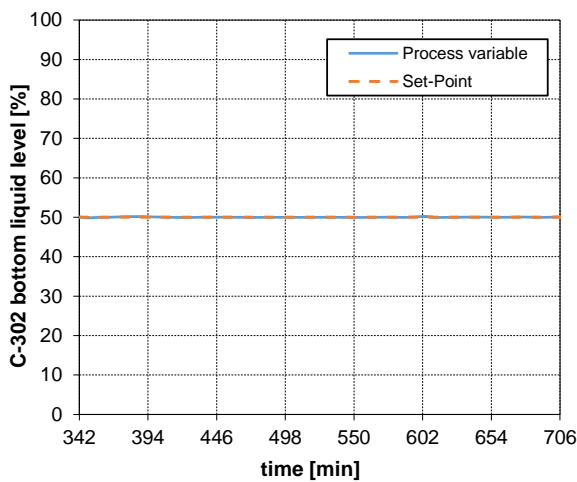


a)

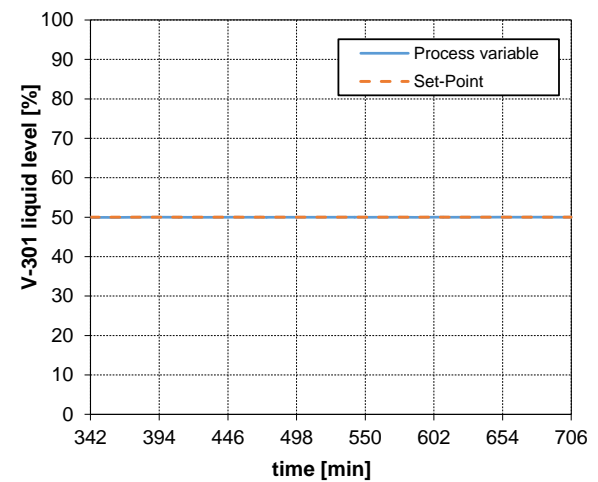


b)

Figura 7.49. Variabili controllate per la colonna C-302: a) rapporto di riflusso; b) pressione dell'accumulatore.



a)



b)

Figura 7.50. Livelli di liquido controllati per la colonna C-302: a) fondo colonna; b) accumulatore di riflusso.

La durata totale delle operazioni di avviamento risulta essere pari a circa 11 ore. Essa è sottostimata perché non tiene conto del caricamento del n-butano, degli spostamenti degli operatori all'interno dell'impianto e dell'accensione dei cicli frigoriferi.

7.4 Analisi dei consumi

L'analisi dei consumi è necessaria al fine di verificare la bontà e la fattibilità della procedura di *startup* proposta. In particolare sono stati effettuati: una stima del consumo di n-butano alimentato all'impianto, una stima della quantità di metano persa nel prodotto di coda ed un confronto tra le potenze medie fornite durante l'avviamento, a livello di frigoriferie e potenza elettrica, e quelle fornite durante la marcia.

7.4.1 Consumo di n-butano

Il consumo di n-butano può essere stimato diagrammando il profilo della portata che viene alimentata all'accumulatore di riflusso. In Figura 7.51 ne è riportato l'andamento. Il picco iniziale è associato al riempimento dell'accumulatore di riflusso fino al 5% in volume durante la pressurizzazione. Durante lo *startup* la portata cresce in associazione all'aumento della quantità di fluido circolante nell'impianto.

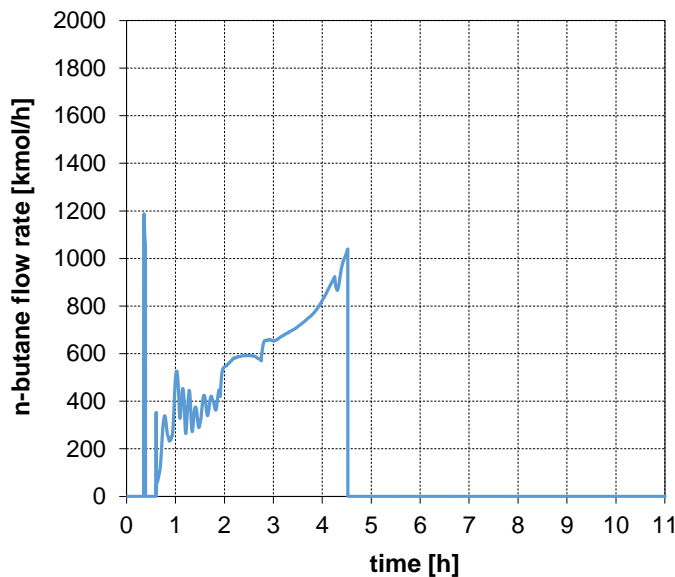


Figura 7.51. Andamento della portata di n-butano alimentato all'impianto.

Per il calcolo della quantità di n-butano alimentata si procede come segue:

$$\text{Moli di } C_4H_{10} \text{ alimentate (kmol)} = \int_0^{t_{end}} \text{Portata}_{C_4H_{10}}(t) dt \quad (7.1)$$

dove l'integrale viene calcolato numericamente con il metodo dei rettangoli. Essendo noto il numero di moli alimentate, è possibile calcolare, tramite il peso molecolare, la massa di n-butano equivalente.

Al fine di ottenere un dato più rappresentativo, è utile stimare il numero di autocisterne necessarie per trasportare la quantità di n-butano calcolata. A tale scopo si utilizzano i dati relativi ad autocisterne adibite al trasporto di GPL su strada (UmbriaGas).

I risultati che si ottengono sono riportati in Tabella 7.1.

Tabella 7.1. Risultati per la stima della quantità di n-butano necessaria durante lo *startup*.

Moli di n-butano alimentate	2323 kmol
Peso molecolare	58 kg/kmol
Massa di n-butano alimentata	134719 kg
Massa trasportabile tramite autocisterna (UmbriaGas)	25400 kg
Numero autocisterne	5.3

Si può concludere che sono richieste 6 autocisterne caricate con n-butano. L'arrotondamento per eccesso tiene conto del fatto che è necessario lasciare libera una certa frazione del volume interno dell'autocisterna. Questo perché, essendo la cisterna esposta all'ambiente esterno, il liquido in essa contenuto può subire dilatazione termica.

7.4.2 Purezza dei prodotti e perdite di metano

Al fine di valutare le performance dell'impianto durante l'avviamento è utile diagrammare le composizioni dei prodotti di testa e di coda, a partire dall'istante in cui essi iniziano ad essere prelevati. I grafici sono riportati nelle Figure 7.52 e 7.53. Essi vengono rappresentati anche in forma logaritmica per apprezzare le variazioni relative alle specie presenti in piccole quantità.

Osservando la Figura 7.52 si nota immediatamente che, nella fase iniziale dello *startup*, il n-butano è presente all'interno del prodotto di testa in percentuale pari a circa lo 0.1%. Quando esso cessa di essere alimentato all'impianto, essendo il composto più pesante, fuoriesce dall'impianto insieme con i prodotti di coda, e la sua frazione molare nel distillato crolla rapidamente verso valori molto bassi. L'aumento della concentrazione di anidride carbonica nella fase finale dello *startup* è associato alla depressurizzazione. Ad ogni modo essa, al termine dello *startup*, raggiunge un valore

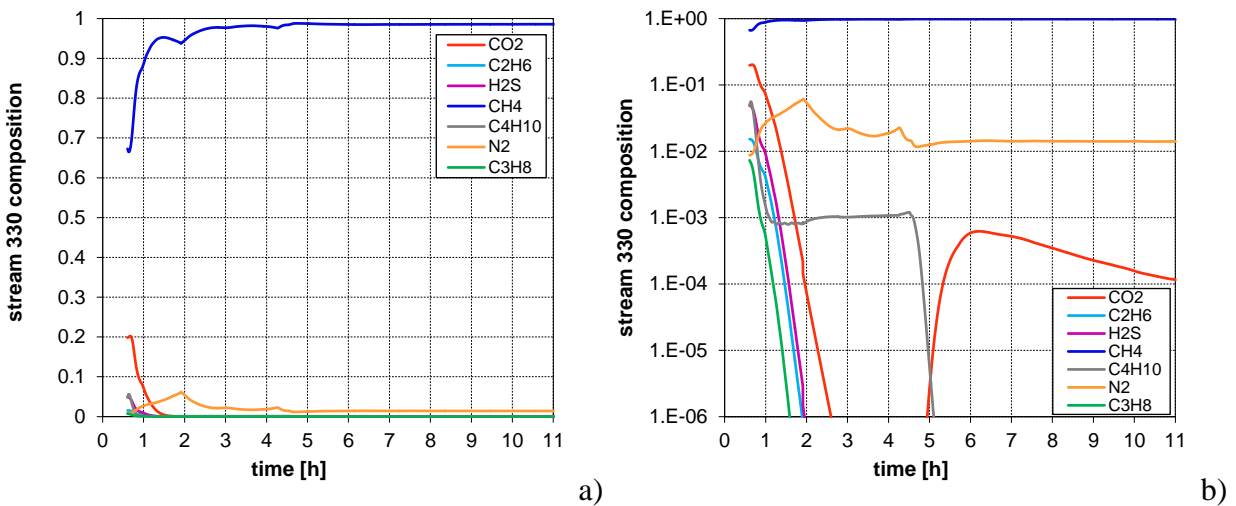


Figura 7.52. a) diagramma della composizione dei vapori distillati; b) diagramma corrispondente in scala logaritmica.

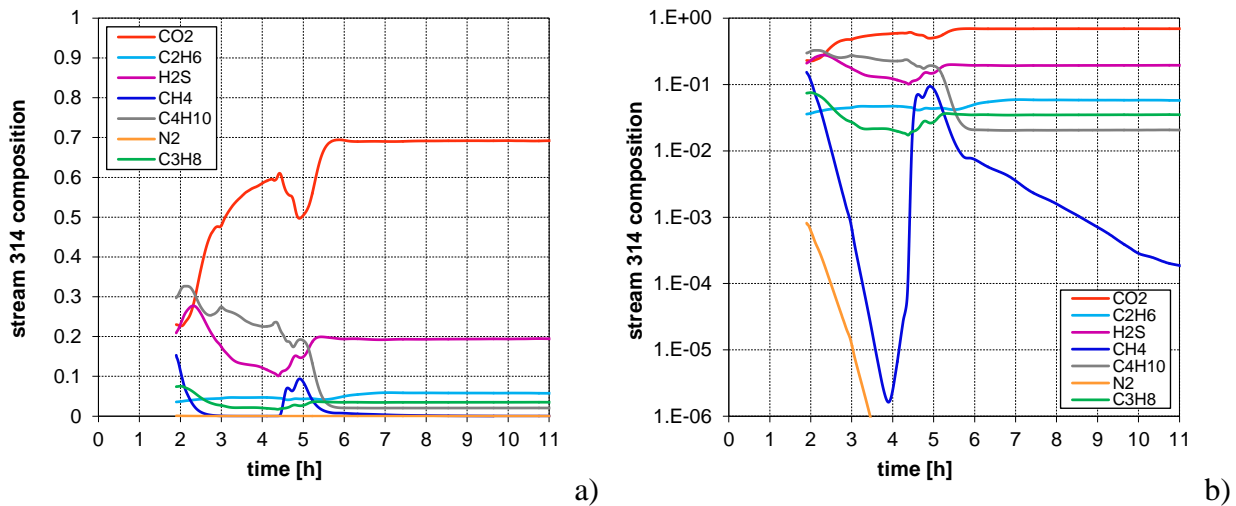


Figura 7.53. a) diagramma della composizione dei prodotti di coda; b) diagramma corrispondente in scala logaritmica.

stazionario pari a circa 100 ppm.

Per quanto riguarda la composizione del prodotto di coda, in Figura 7.53, ad un certo punto si osserva un aumento della concentrazione di metano. Esso è dovuto alla fase corrispondente all'aumento del rapporto di riflusso della colonna C-302 e alla circolazione di un liquido più ricco in metano all'interno dell'impianto.

In Figura 7.54 vengono diagrammati i profili della portata di gas naturale alimentata all'impianto e della portata dei vapori distillati. I loro valori vengono utilizzati per stimare la quantità di metano persa insieme con il prodotto di coda. Si osservi il picco iniziale della portata di alimentazione in Figura 7.54a), corrispondente alla fase iniziale di pressurizzazione.

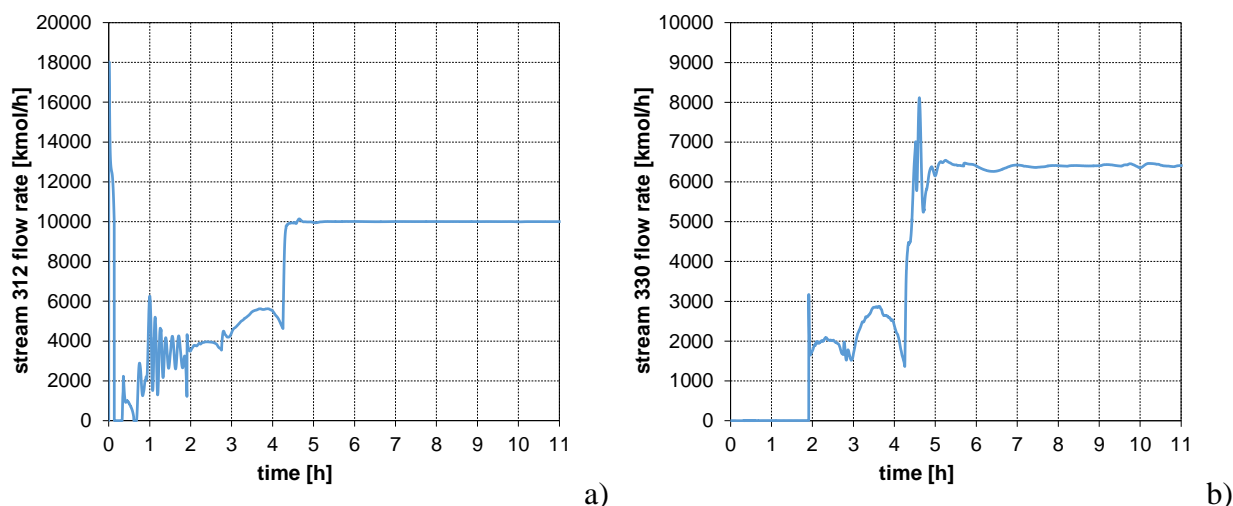


Figura 7.54. a) andamento della portata di alimentazione all'impianto; b) andamento della portata dei vapori di distillato.

Il calcolo della quantità di metano persa si effettua come segue:

$$\text{Moli di } CH_4 \text{ alimentate (kmol)} = \int_0^{t_{end}} F(t)x_{F,CH_4}(t)dt \quad (7.2)$$

$$\text{Moli di } CH_4 \text{ distillate (kmol)} = \int_0^{t_{end}} D(t)x_{D,CH_4}(t)dt \quad (7.3)$$

$$\begin{aligned} \text{Moli di } CH_4 \text{ perse (kmol)} &= \text{Moli di } CH_4 \text{ alimentate (kmol)} \\ &\quad - \text{Moli di } CH_4 \text{ distillate (kmol)} \end{aligned} \quad (7.4)$$

$$\text{Recupero di } CH_4(\%) = \frac{\text{Moli di } CH_4 \text{ distillate (kmol)}}{\text{Moli di } CH_4 \text{ alimentate (kmol)}} \times 100 \quad (7.5)$$

dove F = portata di alimentazione e D = portata dei vapori distillati. Anche in questo caso gli integrali vengono calcolati numericamente con il metodo dei rettangoli.

In Tabella 7.2 sono riportati i risultati ottenuti:

Tabella 7.2. Risultati relativi alla stima della quantità di metano persa nel prodotto di coda durante lo *startup*.

Moli di metano alimentate	57585 kmol
Moli di metano distillate	51711 kmol
Moli di metano perse	5874 kmol
Recupero di metano(%)	89.8%

La quantità di metano persa durante lo *startup* è notevole e costituisce circa il 10% della quantità di metano alimentata. Essa può essere ridotta durante la fase di riduzione della concentrazione di CO_2 , aumentando in maniera più blanda la portata di riflusso liquido alla colonna C-302.

7.4.3 Consumi energetici

I consumi energetici associati alla procedura di *startup* proposta possono essere valutati studiando i profili delle potenze termiche rimosse al *cooler* *E-302* e al condensatore *E-304* e gli andamenti delle potenze elettriche fornite alle pompe *P-301* e *P-302*. I loro diagrammi sono riportati in Figura 7.55 e 7.35. L'analisi dei consumi energetici del ribollitore *E-301* viene trascurata in quanto esso utilizza acqua a temperatura prossima alla temperatura ambiente.

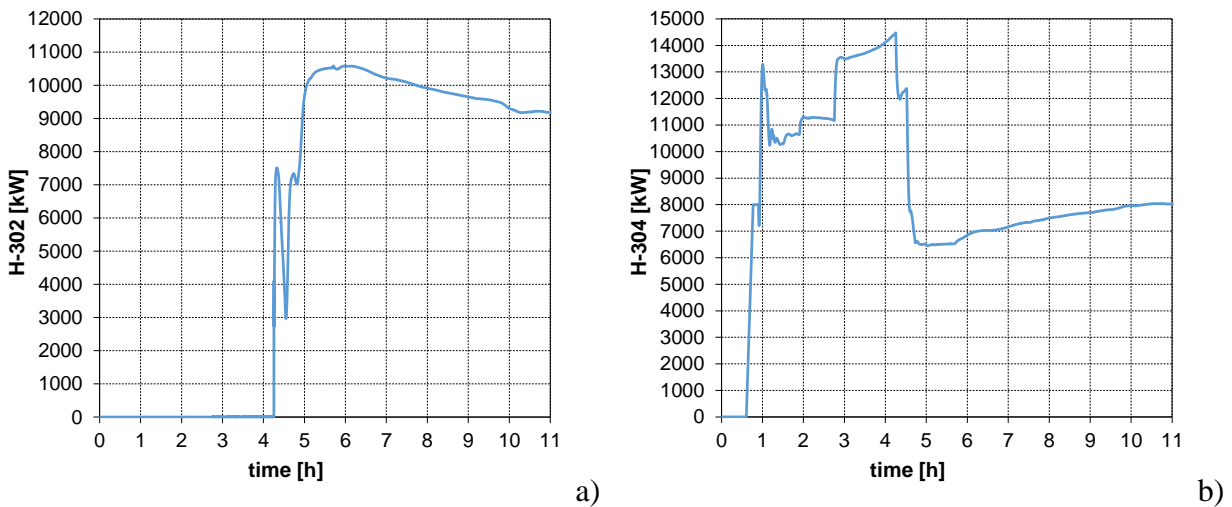


Figura 7.55. Potenze termiche rimosse da: a) *cooler* *E-302*; b) condensatore *E-304*.

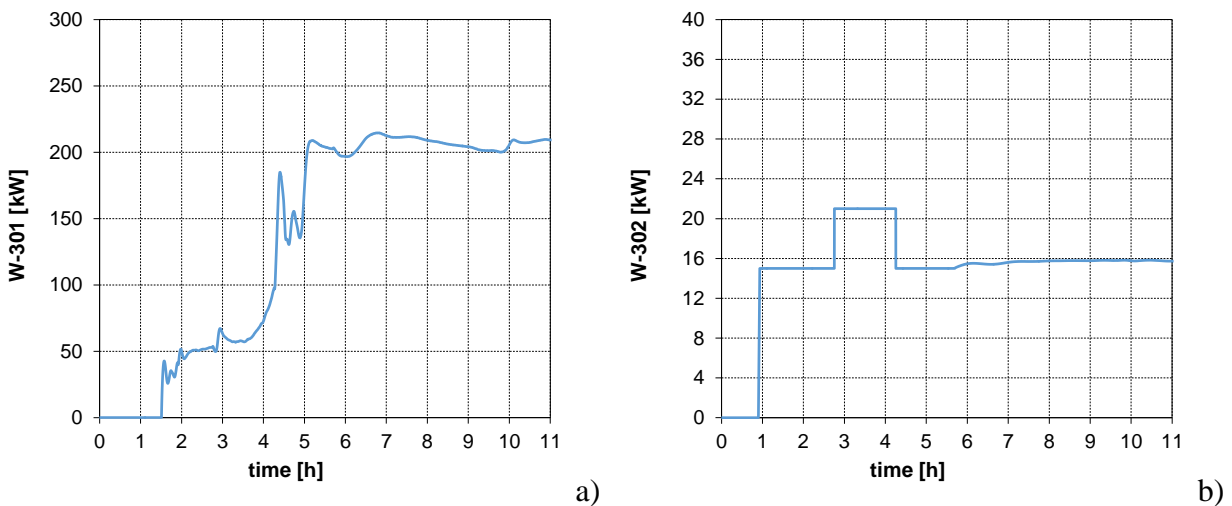


Figura 7.56. Potenze fornite alle pompe a) *P-301*; b) *P-302*.

Osservando i profili relativi ai *duties* agli scambiatori (Figura 7.55) risulta subito evidente come la liquefazione di parte dell'alimentazione alla colonna permetta di ridurre notevolmente il calore asportato al condensatore.

La potenza fornita alla pompa *P-301* (Figura 7.56a) aumenta in abbinamento all'aumento delle portate circolanti nell'impianto, mentre, per quanto riguarda il grafico della potenza della pompa *P-302* (Figura 7.56b), si individua immediatamente la fase corrispondente all'aumento della portata di riflusso inviata alla colonna *C-302*.

Un'analisi più accurata dei consumi energetici può essere effettuata diagrammando la potenza termica totale rimossa dai due scambiatori e la potenza elettrica totale fornita alle pompe, come viene riportato in Figura 7.57.

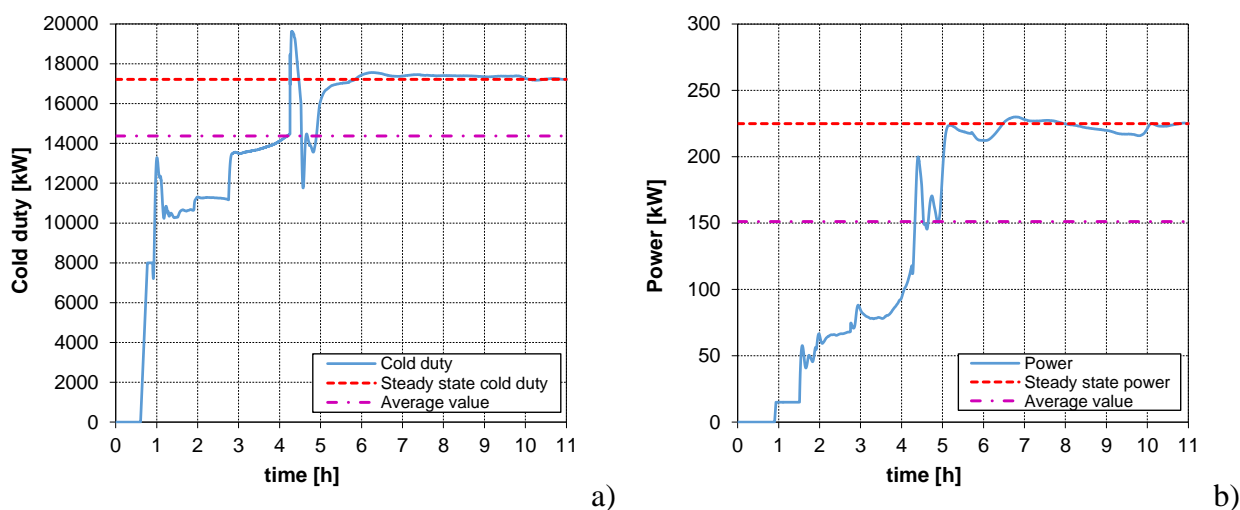


Figura 7.57. a) cold duty totale rimossa agli scambiatori; b) potenza elettrica totale fornita alle pompe.

Sia per quanto riguarda la potenza termica, sia per la potenza elettrica, il loro valore medio durante le operazioni di *startup* è inferiore rispetto al valore che esse assumono durante il funzionamento a regime. Di conseguenza, la procedura di *startup* proposta non presenta problemi a livello di costi di esercizio. Questo è dovuto alle portate circolanti durante l'avviamento, i cui valori sono inferiori rispetto a quelli del regime stazionario.

Conclusioni

Essendo giunti al termine della trattazione risulta opportuno effettuare alcune considerazioni.

Il pacchetto termodinamico utilizzato dal simulatore di processo Aspen HYSYS® è in grado di rappresentare in maniera soddisfacente, tramite l'utility "CO₂ Freezeout", i dati sperimentali disponibili in letteratura per l'equilibrio trifasico di miscele binarie di anidride carbonica e idrocarburi leggeri.

Utilizzando questo *software* è stata messa a punto una simulazione del processo oggetto di questo lavoro di tesi, ovvero la separazione del gas naturale da composti acidi tramite distillazione criogenica. Essa ha consentito di risolvere le equazioni del sistema in condizioni stazionarie, ed ha permesso lo studio delle performance e il dimensionamento delle apparecchiature dell'impianto. Inoltre, grazie alla simulazione, si è reso evidente come il rapporto di *splitting* delle correnti alimentate alla colonna di bassa pressione sia determinante al fine di tenersi sufficientemente lontani dalle condizioni di congelamento. In particolare si è scelto di adottare un rapporto di *splitting* che permettesse il mantenimento di un margine tra la temperatura effettiva e la temperatura di congelamento del fondo della colonna di bassa pressione, la sezione più critica, pari a 5 °C.

Questo lavoro di tesi ha permesso di prendere confidenza con il simulatore dinamico Aspen HYSYS® Dynamics, di approfondirne le modalità di funzionamento, le limitazioni e gli accorgimenti che è necessario prendere per ottenere un modello del processo quanto più coerente e rappresentativo della realtà dell'impianto. Il passaggio dalla modalità *steady-state* alla modalità dinamica ha concesso

di attuare alcune analisi preliminari, quali l'effettuazione del *tuning* dei controllori e la selezione della migliore tra le logiche di controllo proposte al fine di cautelarsi contro la solidificazione della CO₂. A tal proposito si è scelto di adottare una logica di controllo in retroazione, che regola la differenza tra la temperatura effettiva e la temperatura di congelamento della sezione più critica manipolando la valvola posta sulla linea dell'alimentazione vapore alla colonna di bassa pressione. Tutto questo è stato svolto basandosi, oltre che sui semplici risultati della simulazione, anche su nozioni e metodi noti in letteratura a proposito della dinamica e del controllo dei processi chimici, quale ad esempio il metodo di Cohen e Coon.

L'ottenimento di una simulazione dinamica stabile del processo ha reso possibile testarne la sua robustezza e la sua capacità di riportarsi in condizioni di funzionamento stazionarie, nell'ottica della verifica dell'assenza di condizioni favorevoli alla solidificazione della CO₂ in tutte le sezioni dell'impianto: a tal proposito l'*utility* "CO₂ Freezeout" del simulatore Aspen HYSYS[®], disponibile anche in modalità dinamica, è stata determinante. Nella fattispecie sono stati simulati scenari di variazione delle condizioni operative, di malfunzionamento e di guasto. Nei casi analizzati le condizioni più critiche sono state raggiunte per la pompa *P-301* e per il *cooler E-302*, rendendo evidente la necessità di pianificare logiche di pronto intervento, sostituzione delle apparecchiature e l'installazione di apparecchiature di riserva.

Infine è stata proposta e simulata una procedura di avviamento dell'impianto, ispirata al processo Ryan-Holmes (Holmes e Ryan, 1982) il quale utilizza n-butano come agente di prevenzione rispetto alla solidificazione della CO₂. Anche questa simulazione è stata effettuata accertandosi che non si verificasse solidificazione in nessuna delle fasi dello *startup*. In particolare si sono evidenziate criticità quali il consumo di n-butano e il mancato recupero di parte del metano alimentato. Per quanto riguarda i consumi energetici, invece, la procedura di avviamento proposta non manifesta alcun problema: essi si mantengono inferiori a quelli del funzionamento a regime.

Quest'analisi ha costituito una prima indagine sia per quanto riguarda l'utilizzo del simulatore dinamico Aspen HYSYS[®] Dynamics, sia per lo studio della risposta dinamica del processo oggetto della trattazione.

Oggetto di ulteriori studi potrà essere la pianificazione e la simulazione di una procedura di *shutdown* e di una procedura di *shutdown* di emergenza. Lo spegnimento dell'impianto può essere effettuato ad esempio portando entrambe le colonne ad alta pressione, ovvero allontanandosi dalle condizioni di saturazione della CO₂, disattivando i cicli frigoriferi ed iniziando a scaricare il liquido presente nelle apparecchiature dell'impianto.

Come descritto nel Capitolo II, il simulatore è in grado di calcolare, a livello puramente termodinamico, le condizioni di saturazione della CO₂. Tuttavia quest'ultima è caratterizzata da una propria cinetica, legata alla formazione e all'accrescimento di nuclei di cristallizzazione stabili. Di conseguenza può essere interessante studiare come il comportamento fluidodinamico e i tempi caratteristici dell'impianto influenzino la solidificazione, in modo tale da verificare se l'assunzione della temperatura di congelamento come parametro discriminante non sia eccessivamente conservativa.

Un altro oggetto di indagine riguardo all'analisi dinamica può essere una più ampia valutazione dei rischi, che non sia correlata solo al mancato apporto di una potenza termica o elettrica, ma che tenga conto anche di rotture, perdite, usura dei materiali, sovrapposizione degli effetti dovuti a diversi interventi apparentemente indipendenti tra loro.

Per la corretta conduzione dell'impianto può essere utile, inoltre, studiare a livello dinamico le dispersioni termiche e l'interazione con l'ambiente circostante, al fine di assicurare un'adeguata coibentazione delle apparecchiature.

Infine, un ultimo aspetto che sarebbe utile approfondire riguarda l'analisi dinamica dei costi, ovvero in che modo modificare nel tempo le condizioni operative del processo, a fronte di variazioni dei prezzi delle materie prime e dell'energia, al fine di mantenere sempre massimi gli introiti.

Appendice

Dati riservati. Per informazioni e/o concessioni rivolgersi alla Prof. Laura Annamaria Pellegrini presso il Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “G. Natta” del Politecnico di Milano.

Bibliografia

- AA. VV. Ricerca, produzione e trasporto di idrocarburi. Enciclopedia degli idrocarburi, 2005. Roma: Istituto della Enciclopedia italiana. Volume I.
- ASPEN HYSYS® V7.3, Copyright© 1981-2011, Aspen Technology, Inc. Burlington, MA. Dynamic Modeling Guide.
- Baker, R.W., Lokhandwala, K., 2008. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. Ind. Eng. Chem. Res. 47, 2109-2121.
- Barron, R.F. Cryogenic Technology. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 6th ed., vol. 10. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA; 2003. p. 1-46.
- BP Statistical Review of World Energy 2012. British Petroleum bp.com/statisticalreview
- Brewer, J., Kurata, F., 1958. Freezing points of binary mixtures of methane. AIChE Journal, 4, 3, 317-318.
- Çengel, Y.A., 1998. Termodinamica e trasmissione del calore. Edizione italiana a cura di Ettore Cirillo. McGraw-Hill Libri Italia srl.
- Cheung. H., Zander. E.H., 1968. Solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in liquid hydrocarbons at cryogenic temperatures. Chem. Eng. Symp. Ser 64, 88, 34.
- Davis, J.A., Rodewald, N., Kurata, F., 1962. Solid-Liquid-Vapor Phase Behavior of the Methane-Carbon Dioxide System. AIChE Journal, 8, 4, 537-539.

- De Guido, G., 2011. Problemi connessi alla purificazione di gas acidi mediante distillazione criogenica. Tesi di laurea specialistica in Ingegneria Chimica, Politecnico di Milano.
- Donnelly, H.G., Katz, D.L., 1954. Phase Equilibria in the Carbon Dioxide-Methane System. *Industrial Engineering Chemistry*, 46, 3, 511-517.
- Flynn, T., 2004. Natural Gas Processing and Liquefied Natural Gas. In: Marcel Dekker (ed), *Cryogenic Engineering, Second Edition, Revised and Expanded*, CRC Press, p. 727.
- Forzatti, P., Lietti, L., Valentini, M., 2001. Appunti delle lezioni di strumentazione industriale chimica (Parte III: Schemi P&I e strumentazione di apparecchiature di processo). Politecnico di Milano
- Haaf, S., Henrici, H. Refrigeration Technology. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 6th ed., vol. 31. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA; 2003. p. 269-312.
- Hiller, H. et al. Gas Production. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 6th ed., vol. 15. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA; 2003. p. 305-470.
- Holmes, A.S., Ryan, J.M., 1982a. Cryogenic distillative separation of acid gases from methane. US Patent 4318723.
- Holmes, A.S., Ryan, J.M., 1982b. Distillative separation of carbon dioxide from light hydrocarbons. US Patent 4350511.
- Im, U.K., Kurata, F., 1971. Phase equilibrium of carbon dioxide and light paraffins in presence of solid carbon dioxide. *Journal of Chemical Engineering Data*, 16, 3, 295-299.
- Levine, J., Dissinger, G., 2013. Jump Start: Aspen HYSYS[®] Dynamics V8: A Brief Tutorial (and supplement to training and online documentation).
- Jensen, R.H., Kurata, F., 1971. Heterogeneous phase behavior of solid carbon dioxide in light hydrocarbons at cryogenic temperatures. *AIChE Journal*, 17, 2, 357-364.
- Kelley, B.T., Valencia, J.A., Northrop, P.S., Mart, C.J., 2011. Controlled Freeze Zone[™] for developing sour gas reserves. *Energy Procedia*, 4, 824-829.
- Kieft, C., Thasing, T., 2011. Kuwait; Oil & Gas sector report. Embassy of the Kingdom of the Netherlands in Kwait.
- Kohl, A.L., Riesenfeld, F.C., 1997. Gas Purification, Fifth Edition. Gulf Publishing Company, Book Division, Houston, Texas.
- Kurata, F., 1974. Solubility of solid carbon dioxide in pure light hydrocarbons and mixtures of light hydrocarbons. GPA Research Report RR-10, Gas Processors Association.
- Mokhatab, S., Poe, W.A., Speight, J.G., 2006. Handbook of natural gas transmission and processing. Gulf Professional Publishing, Burlington, MA.

- Northrop, P.S., Valencia, J.A., 2009. The CFZTM process: a cryogenic method for handling high-CO₂ and H₂S gas reserves and facilitating geosequestration of CO₂ and acid gases. *Energy Procedia*, 1, 171-177.
- Parker et al., 2011. CO₂ Management at ExxonMobil's LaBarge Field, Wyoming, USA. *Energy Procedia*, 4, 5455-5470.
- Pellegrini, L.A., 2014. Process for the removal of CO₂ from acid gas. European Patent WO 2014054945 A2
- Pierucci, S., Manenti, F., Bressan, M.G., Cieri, S., Restelli, M.. *Complementi di Operazioni Unitarie: Appunti del Corso*.
- Politecnico di Milano e Tecnimont, 2013. Private communication.
- Rojey, A., Jaffret, C., Cornot-Gandolphe, S. Durand, B., Jullian, S., Valais, M., 1997. Natural gas: production processing transport. Technip, Parigi.
- Rota, R., 2004. *Fondamenti di Termodinamica dell'Ingegneria Chimica*, Pitagora Editrice, Bologna.
- Shannon, M.S., Tedstone, J.M., Danielsen, S.P.O., Bara, J.E., 2012. Evaluation of alkylimidazoles as physical solvents for CO₂/CH₄ separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 515-522.
- Stephanopoulos, G., 1984. *Chemical Process Control: An Introduction to Theory and Practice*, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.
- Stichlmair, J.G., Fair, J.R., 1998. *Distillation: Principles and Practices*. Wiley-VCH. New York.
- UmbriaGas spa. Dati relativi al Parco Mezzi, umbriagas.it (last accessed on data).
- Valencia, J.A., Denton, R.D., 1985. Method and apparatus for separating carbon dioxide and other acid gases from methane by the use of distillation and a Controlled Freezing Zone. US Patent 4533372.
- World Oil and Gas Review 2011. Eni.

Ringraziamenti

La realizzazione di questa tesi è stata per me un'occasione di crescita, di arricchimento e di messa in gioco delle mie abilità e conoscenze. Essa rappresenta al contempo la fine della mia carriera universitaria e la proiezione verso nuovi orizzonti. Risulta pertanto fondamentale porgere i miei ringraziamenti a tutte le persone senza le quali non sarei arrivato fin qui.

Desidero ringraziare la Prof.ssa Laura Annamaria Pellegrini per avermi concesso l'opportunità di lavorare a questa tesi, per il suo vivo interesse e per i validi consigli che ha saputo fornirmi.

Ringrazio in particolar modo Stefania, per la sua costante disponibilità e per l'assistenza prestatami nell'affrontare le problematiche incontrate, Stefano, Giorgia e Fabio, per aver sempre fornito risposte esaurienti a tutti i miei interrogativi.

Rivolgo un ringraziamento particolare anche agli Ing. Vergani, Lo Savio e Pasqualon per gli importanti consigli tecnici dettati dalla loro esperienza.

Per l'inesauribile sostegno, l'incoraggiamento, e per non aver mai posto vincoli alle mie scelte, ringrazio infinitamente i miei genitori, che hanno vissuto più da vicino questo periodo della mia vita e che non potrò mai ripagare adeguatamente per i loro sacrifici.

Un grazie speciale va anche alla piccola Francesca, che purtroppo ho dovuto trascurare un po' negli ultimi mesi.

Infine ringrazio immensamente tutti gli amici, vicini e lontani, che hanno costituito la mia valvola di sfogo quotidiana, da sempre fonte di ispirazione, di confronto e di risate.

Grazie.

Giorgio