

# POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica



## VALUTAZIONI PRESTAZIONALI DI UNO SCHEMA D'IMPIANTO PER LA CATTURA DELL'ANIDRIDE CARBONICA TRAMITE SOLUZIONE ACQUOSA DI AMMONIACA IN CONDIZIONI FREDDE

Relatore: Prof. Gianluca VALENTI

Co-relatore: Prof. Davide BONALUMI

Tesi di Laurea di:

Stefano LILLIA Matr. 799852

Anno Accademico 2013-2014







## **Ringraziamenti accademici**

RINGRAZIO il Professor Valenti per la disponibilità e la professionalità dimostrata durante questo percorso. Lo ringrazio anche per la fiducia affidatami nel portare avanti questo lavoro e la sua pazienza nel ascoltare e rispondere sempre ai dubbi e le domande che mi sorgevano.

RINGRAZIO molto anche l'Ing. Bonalumi per la sua grande disponibilità e competenza mostratami nel risolvere e nello spiegarmi concetti spesso non facili in cui mi imbattevo durante il lavoro. Lo ringrazio molto anche per il rapporto personale che è riuscito ad instaurare.

## **Ringraziamenti affettivi**

Ringrazio in primis i miei genitori per avermi dato l'opportunità di studiare in un'Università di eccellenza come il politecnico di Milano e per non avermi mai messo pressione riguardo il conseguimento di certi traguardi o certe scadenze rendendo la mia carriera da studente in questi cinque anni rilassata e serena.

Ringrazio la mia ragazza Silvia per aver saputo conciliare i nostri impegni evitando litigi e tensioni inutili aiutandomi invece a essere sempre sereno anche quando sorgevano spiacevoli imprevisti. La ringrazio inoltre in quanto grande esempio come studentessa, esempio che mi ha di certo stimolato a far bene in questi anni.

Ringrazio i miei compagni di corso, ragazzi di grandi capacità e intelligenza che mi hanno aiutato a vincere le sfide che l'ateneo ci lanciava ogni anno. Li ringrazio anche per avermi stimolato e appassionato allo studio approfondito delle tematiche affrontate e per aver creato un rapporto di amicizia intenso che mi auguro si protrarrà in eterno nel corso della nostra vita.

Ringrazio infine tutti i miei amici di infanzia che sebbene alcuni di loro fossero lontani dall'ambiente universitario mi sono sempre stati vicini rendendo stupendi questi cinque anni.

# Indice

<b>RINGRAZIAMENTI ACCADEMICI.....</b>	<b>V</b>
<b>RINGRAZIAMENTI AFFETTIVI.....</b>	<b>VI</b>
<b>INDICE .....</b>	<b>VII</b>
<b>SOMMARIO.....</b>	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XIII</b>
<b>CAPITOLO 1. INTRODUZIONE.....</b>	<b>XV</b>
<b>1.1. Cambiamenti climatici.....</b>	<b>XVI</b>
1.1.1. Correlazione positiva tra emissioni antropiche e innalzamento delle temperature ..	XVII
1.1.2. Posizione scettica riguardo la correlazione tra i cambiamenti climatici e le emissioni antropiche di anidride carbonica.....	XXII
1.1.3. Considerazioni sui cambiamenti climatici.....	XXV
<b>1.2. Prospettive e stato dell'arte delle tecnologie CCS .....</b>	<b>XXV</b>
1.2.1. Pre-combustione .....	XXVIII
1.2.2. Post-combustione.....	XXX
1.2.3. Ossi-combustione .....	XXXIII
<b>1.3. Siti di stoccaggio e tecnologie di utilizzo della CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>XXXIII</b>
1.3.1. Accumulo geologico.....	XXXIV
1.3.2. Accumulo oceanico.....	XXXV
1.3.3. Carbonatazione minerale e usi industriali .....	XXXV
<b>1.4. Struttura della tesi e metodo di lavoro.....</b>	<b>XXXVI</b>
<b>CAPITOLO 2. VALIDAZIONE DEL MODELLO TERMODINAMICO. ....</b>	<b>41</b>
<b>2.1. Descrizione del problema fisico-chimico .....</b>	<b>41</b>

<b>2.2. Verifica tra i valori implementati in Fortran e i valori implementati in Aspen Plus.....</b>	<b>45</b>
<b>2.3. Confronto con i dati sperimentali valutati per casi di equilibrio liquidi vapore (VLE) .....</b>	<b>49</b>
2.3.1. Confronto con i dati sperimentali di Kurz, Rumpf e Maurer.....	49
2.3.2. Confronto con i dati sperimentali di Kawazuishi .....	56
2.3.3. Confronto con i dati sperimentali di Goppert-Maurer .....	59
<b>2.4. Confronto con i dati sperimentali relativi alla speciazione in fase liquida .....</b>	<b>65</b>
2.4.1. Confronto con i dati di Holmes .....	65
<b>2.5. Considerazioni sui risultati ottenuti .....</b>	<b>67</b>
<b>CAPITOLO 3. RICERCA BIBLIOGRAFICA.....</b>	<b>69</b>
<b>3.1. Vantaggi e svantaggi del sistema acqua e ammoniaca .....</b>	<b>69</b>
<b>3.2. Rassegna bibliografica sugli impianti acqua e ammoniaca .....</b>	<b>72</b>
3.1.1. Ammonia based CO <sub>2</sub> capture with Multi-pollutant control technology .....	72
3.1.2. Chilled ammonia process.....	75
<b>CAPITOLO 4. SCHEMA D'IMPIANTO.....</b>	<b>83</b>
<b>4.1. Modifiche impiantistiche rispetto all'impianto di riferimento .....</b>	<b>83</b>
<b>4.2. Funzionamento impianto.....</b>	<b>86</b>
4.2.1. Sezione di raffreddamento fumi.....	86
4.2.2. Sezione di assorbimento.....	89
4.2.3. Sezione di rigenerazione.....	93
4.2.4. Sezione di lavaggio in testa all'assorbitore .....	96
4.2.5. Sezione di lavaggio in testa al rigeneratore .....	98
4.2.6. Sezione di compressione .....	100
4.2.7. Sezione di lavaggio con acido solforico.....	102
<b>CAPITOLO 5. ANALISI PARAMETRICA .....</b>	<b>105</b>
<b>5.1. Determinazione dei parametri variabili dell'impianto.....</b>	<b>105</b>



---

<b>5.2. Analisi parametrica .....</b>	<b>108</b>
5.2.1. Impostazione dell'analisi parametrica .....	108
5.2.2. Presentazione e discussione dei risultati derivanti dall'analisi parametrica .....	110
<b>5.3. Valutazione dell'analisi parametrica .....</b>	<b>128</b>
<b>CAPITOLO 6. SIMULAZIONE IMPIANTO COMPLETO.....</b>	<b>133</b>
<b>6.1. Analisi dei parametri secondari .....</b>	<b>133</b>
6.1.1. Analisi della frazione di ricircolo .....	133
6.1.2. Percentuale di strippaggio dell'ammoniaca .....	138
<b>6.2. Presentazione del caso ottimo .....</b>	<b>141</b>
<b>CAPITOLO 7. CONCLUSIONI.....</b>	<b>145</b>
<b>CAPITOLO 8. LAVORO FUTURO .....</b>	<b>147</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>149</b>
<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>153</b>
<b>APPENDICE 1 INDICE DELLE FIGURE.....</b>	<b>157</b>
<b>APPENDICE 2 INDICE DELLE TABELLE .....</b>	<b>162</b>



## Sommario

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è valutare le prestazioni del processo di cattura post-combustione mediante l'utilizzo di una soluzione acquosa di ammoniaca in condizioni fredde. Con condizioni fredde si intende che i flussi circolanti nell'impianto sono raffreddati tramite scambiatori ad aria al contrario delle condizioni gelide dove invece è previsto l'utilizzo di cicli frigoriferi. In virtù di lavori fatti in precedenza si è presa in considerazione una sola configurazione di impianto alla quale si sono in seguito effettuate alcune modifiche per renderla più efficiente. Molti lavori in passato avevano analizzato questa tecnologia sfruttando però la soluzione acquosa di ammoniaca in condizioni gelide (7°C) in modo da favorire la reazione di assorbimento della CO<sub>2</sub> grazie alle basse temperature. In questo modo era però necessaria la presenza di un impianto di refrigerazione che risultava una delle principali spese energetiche dell'impianto. In questa tesi invece ci si propone di evitare l'ingente spesa energetica dovuta ai frigoriferi utilizzando degli air-cooler capaci di portare la soluzione di ammoniaca solo fino a 20°C (prendendo come riferimento 15°C come temperatura ambiente) dovendo quindi compensare il minor assorbimento dovuto a delle reazioni meno favorite facendo circolare portate maggiori all'interno dell'impianto. Infine tramite un confronto dei risultati ottenuti si valuterà quale dei due effetti avrà maggior influenza sull'efficienza dell'impianto e quindi se l'idea di rimuovere i frigoriferi si è rivelata vincente.

Il caso di riferimento preso in considerazione è quello di un impianto a carbone Ultra Supercritico integrato con l'impianto di cattura della CO<sub>2</sub> a valle dell'unità di trattamento zolfo. Per la simulazione dell'impianto è stato utilizzato il programma commerciale Aspen Plus integrato con un modello termodinamico sviluppato in collaborazione con il Dipartimento di Chimica della *Technical University of Denmark* di Copenhagen chiamato Extended UNIQUAC. Il modello termodinamico utilizzato è stato completato ad Agosto 2014 e questa tesi fa parte dei primi lavori che lo utilizzano per la simulazione di impianti. A tale proposito, prima di utilizzarlo per le simulazioni, si è dedicato un capitolo alla validazione del modello per verificare la validità dei risultati che verranno esposti. L'indice di merito utilizzato per il confronto tra le due diverse tecnologie è l'indice SPECCA (Specific Primary Energy Consumption for CO<sub>2</sub> Avoid), indice

che misura l'incremento di consumo di energia primaria per ogni chilogrammo di CO<sub>2</sub> catturata tenendo conto sia delle spese energetiche aggiuntive che della penalizzazione di rendimento dell'impianto a carbone. Altra problematica da tenere conto sono le emissioni di NH<sub>3</sub>. Come limite dopo il lavaggio ad acqua dei fumi si impongono 130ppm . Questo limite imposto non permette l'emissione diretta dei fumi in atmosfera, ma richiede un ulteriore lavaggio con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (acido solforico) dalla cui reazione con l'ammoniaca se ne ricava un sale, il solfato d'ammonio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, che può essere venduto come fertilizzante nell'industria agricola. L'analisi di quest'ultimo lavaggio non viene però effettuata all'interno di questo lavoro di tesi.

I risultati in termini di SPECCA, ottenuti a seguito di un ottimizzazione dell'impianto attraverso un'analisi parametrica, sono promettenti poiché si è passati da valori come 4,3-3,9-3,8 MJ/kgCO<sub>2</sub> ottenuti precedentemente per il caso chilled ammonia a 2,99 MJ/kgCO<sub>2</sub> per il caso cooled ammonia.

*Parole chiave: cattura anidride carbonica; CO<sub>2</sub>; impianti a carbone; post-combustione; NH<sub>3</sub>; ammoniaca; assorbimento;*

## Abstract

The aim of this work is to evaluate the performance of post-combustion carbon capture process with a solution of water and ammonia in cooled condition. Cooled condition means that the flows that circulate into the plant, are cooled through an air-cooler to a temperature higher than the ambient without the use of a chilling plant. This kind of plant was studied until now in chilled condition because this favors the absorption reactions. The results of these analysis performed so far, show that the highest electric consumption is due to the chilling plant. That is the reason why the condition of the plant have been changed from chilled to cooled. In cooled condition it is possible to change the chillers with air-coolers, those consume more or less one tenth of the electric power. The goal is to evaluate if the electricity saved with the air-coolers is higher than the growth of the other consumes due to disadvantaged absorption reactions.

The analyzed case is a post-combustion carbon capture plant applied retrofit on an Ultra Super-Critic coal fired central power. The carbon plant has been positioned after the FGD (Flue Gas Desulfurization). The simulations have been run with Aspen Plus integrated with a thermodynamic model called Extended UNIQUAC, implemented by chemical department of the Technical University of Denmark, in Copenhagen. This model has been completed in August 2014 and this thesis is one of the first numerical works in which it is used. Therefore, before using the model in the simulations, a validation of the thermodynamic model has been performed to show that the results obtained are reliable.

The index used to choose the best case is SPECCA index. The acronym means (Specific Primary Energy Consumption for CO<sub>2</sub> Avoided) and shows how much primary energy is lost for each kilogram of CO<sub>2</sub> captured.

A problem of all the plants that uses water and ammonia are ammonia slip in exhaust that leave the capture plant. During the simulations we put the concentration threshold at 130 ppm. 130 ppm are too much for the emission in atmosphere but, after the plans analyzed, there will be an acid wash where the emission limit will be reduced to 10 ppm. This acid wash uses sulfuric acid and

produce ammonium salts as ammonium sulphate, a salt that could be used in agricultural industry.

The result of SPECCA found after the parametric analysis of the cooled ammonia plant is appealing. Cooled ammonia's SPECCA in his best case is 2,99MJ/kgCO<sub>2</sub> against values as 4,3-3,9-3,8MJ/kgCO<sub>2</sub> presented in chilled ammonia cases.

*Keywords: Carbon capture; CO<sub>2</sub>; Coal fired plants; post-combustion; NH<sub>3</sub>; ammonia; absorption;*

## Capitolo 1. Introduzione

La cattura della anidride carbonica negli impianti di produzione di potenza tradizionali a combustibile fossile ha l'unico scopo di fronteggiare efficacemente le alterazioni climatiche dovute all'effetto serra. Bisogna in primis affermare che la CO<sub>2</sub> non è un inquinante poiché non è un gas tossico per gli esseri viventi. La CO<sub>2</sub> è un gas clima alterante il cui effetto è di carattere globale. Mentre per gli inquinanti si agisce limitando le loro emissioni a livello locale al fine che le persone in una determinata area geografica non vengano a contatto con una quantità di inquinante superiore ad una certa soglia, per quanto riguarda l'emissione di anidride carbonica bisogna assumere un approccio globale dato che i suoi effetti sui cambiamenti climatici non dipendono dal luogo geografico in cui viene emessa. Per far ciò serve quindi cambiare a trecentosessanta gradi il panorama energetico mondiale allontanandosi in primo luogo sempre più dalla produzione di potenza da fonte fossile che rappresenta la principale fonte di emissione di CO<sub>2</sub> spostandosi sempre più verso le fonti rinnovabili e l'energia nucleare. In secondo luogo servirà migliorare sempre di più l'efficienza energetica sia dal lato dei consumi che da quello della produzione di potenza. La cattura della CO<sub>2</sub> è quindi una soluzione di medio termine volta a fare da cuscinetto in prospettiva di un settore energetico totalmente indipendente dai combustibili fossili, prospettiva che ad oggi sembra molto lontana.

Come riportato da ENEA in un report relativo al sequestro della anidride carbonica [1], si afferma che nei prossimi decenni non si prevede un abbandono sostanziale dei combustibili fossili tale da portare un abbassamento delle emissioni di CO<sub>2</sub>. Questo rende le tecnologie CCS<sup>1</sup> (tecnologie di cattura e stoccaggio della anidride carbonica) l'unico modo per limitarle. Per quanto riguarda il settore della produzione dell'energia elettrica il carbone rappresenta la fonte principale. Ad essa è attribuibile il 30% dell'energia elettrica europea, il 50% di quella degli stati uniti d'America e il 75% di quella cinese. Il carbone risulta inoltre tra le fonti fossili quella con più alto contenuto di carbonio e quindi quella con le maggiori emissioni specifiche di anidride carbonica. Vedendo il mondo

---

<sup>1</sup>Carbon Capture and Storage.

una sempre crescente richiesta di energia elettrica, soprattutto dai paesi non OECD in via di sviluppo tra cui i principali sono Cina, India e Brasile, le emissioni dovute all'utilizzo di combustibili fossili sono destinate a crescere. Uno dei grandi problemi legato a queste dinamiche è legato al fatto che i paesi in via di sviluppo non hanno ancora una coscienza ambientalista diffusa come la nostra oltre al fatto che non hanno ancora raggiunto una diffusione del benessere tale da rendere possibile al cittadino medio un aumento del costo della vita al pro di salvaguardare il clima nel lungo periodo. Questo rende il problema di difficile risoluzione poiché bisognerà trovare delle soluzioni tecnologiche con efficienza energetica tale da non far pesare troppo il costo della cattura della anidride carbonica sulle tasche dei cittadini in special modo nei paesi in via di sviluppo, paesi, che in pochi decenni saranno la principale fonte di emissione di gas serra.

Globalmente i settori maggiormente responsabili delle emissioni di gas serra sono l'industria pesante, il petrolchimico, la produzione di energia elettrica e il settore dei trasporti. Di questi il settore di produzione di energia elettrica è responsabile di circa un terzo delle emissioni globali, ed è proprio a questo settore che ben si adattano le tecnologie di cattura della CO<sub>2</sub>, tecnologie che già sono utilizzate per altri settori quali la produzione di idrogeno o l'estrazione di idrocarburi.

## **1.1. Cambiamenti climatici**

Gli impianti di cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> sono impianti che se applicati alla produzione di potenza portano un grande aumento dei costi di investimento e un abbassamento del rendimento dell'impianto di 6-12 punti percentuali rispetto alla stessa tecnologia di produzione di energia senza la parte di cattura dell'anidride carbonica. Questo significa che indipendentemente da come si evolveranno queste tecnologie la messa in opera di impianti di cattura porterà un aumento significativo dei costi di produzione di energia elettrica con le conseguenti ripercussioni sull'economia reale. Dato che l'unico motivo di interesse dello studio di queste tecnologie, come affermato in precedenza, è allo scopo di ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub> per limitare il più possibile il suo effetto clima alterante, è interessante avere una panoramica sintetica di come si pone il mondo politico e scientifico riguardo questa tematica.



### **1.1.1. Correlazione positiva tra emissioni antropiche e innalzamento delle temperature**

L'ipotesi più accreditata a livello scientifico afferma una correlazione positiva tra le emissioni di CO<sub>2</sub> antropiche e l'innalzamento delle temperature. Ad oggi è senza dubbio possibile riscontrare una tendenza crescente della temperatura media terrestre dal 1700 ad oggi. Stesso andamento sta avendo la concentrazione in parti per milione (ppm) della anidride carbonica in atmosfera. Ad essi sono legati anche fenomeni come scioglimento delle calotte polari artiche e ritiro dei ghiacciai con un conseguente innalzamento del livello del mare. Tutti questi andamenti sono ben esposti nei grafici in Figura 1.1 e Figura 1.2:

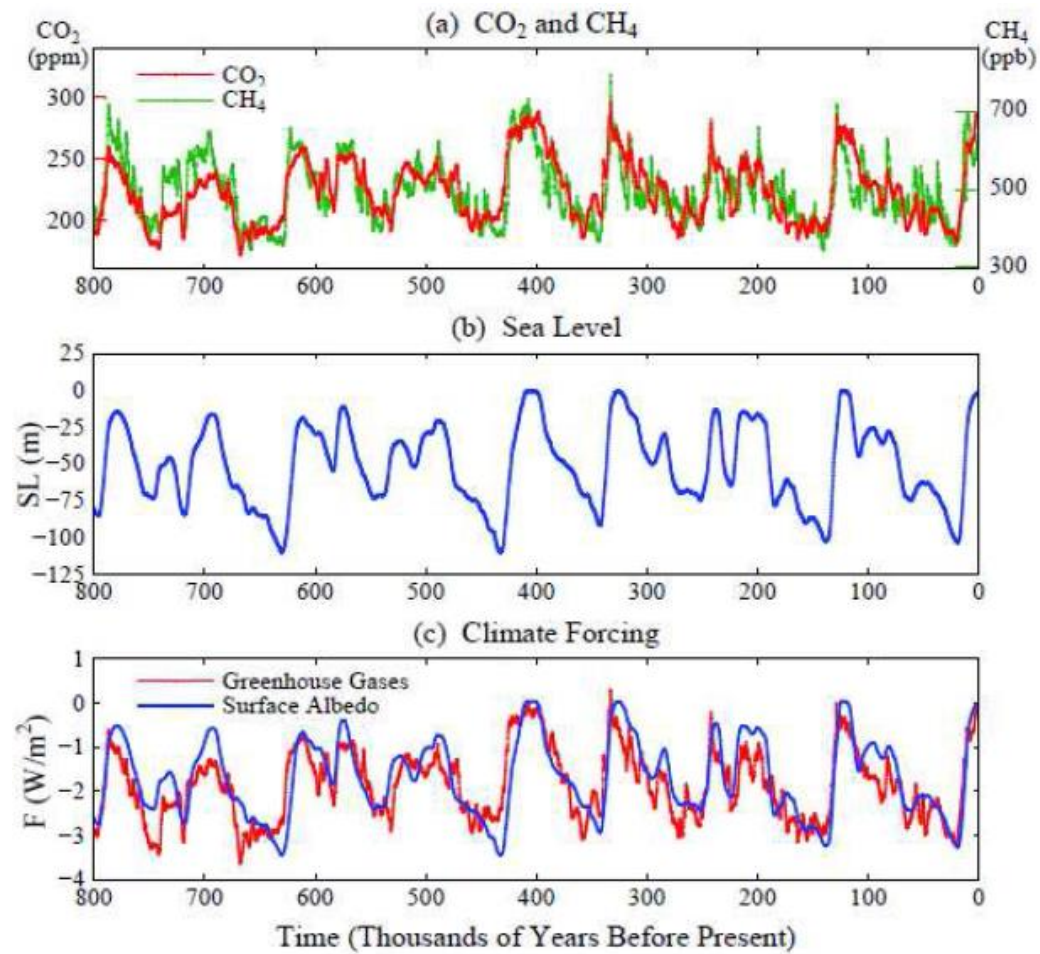
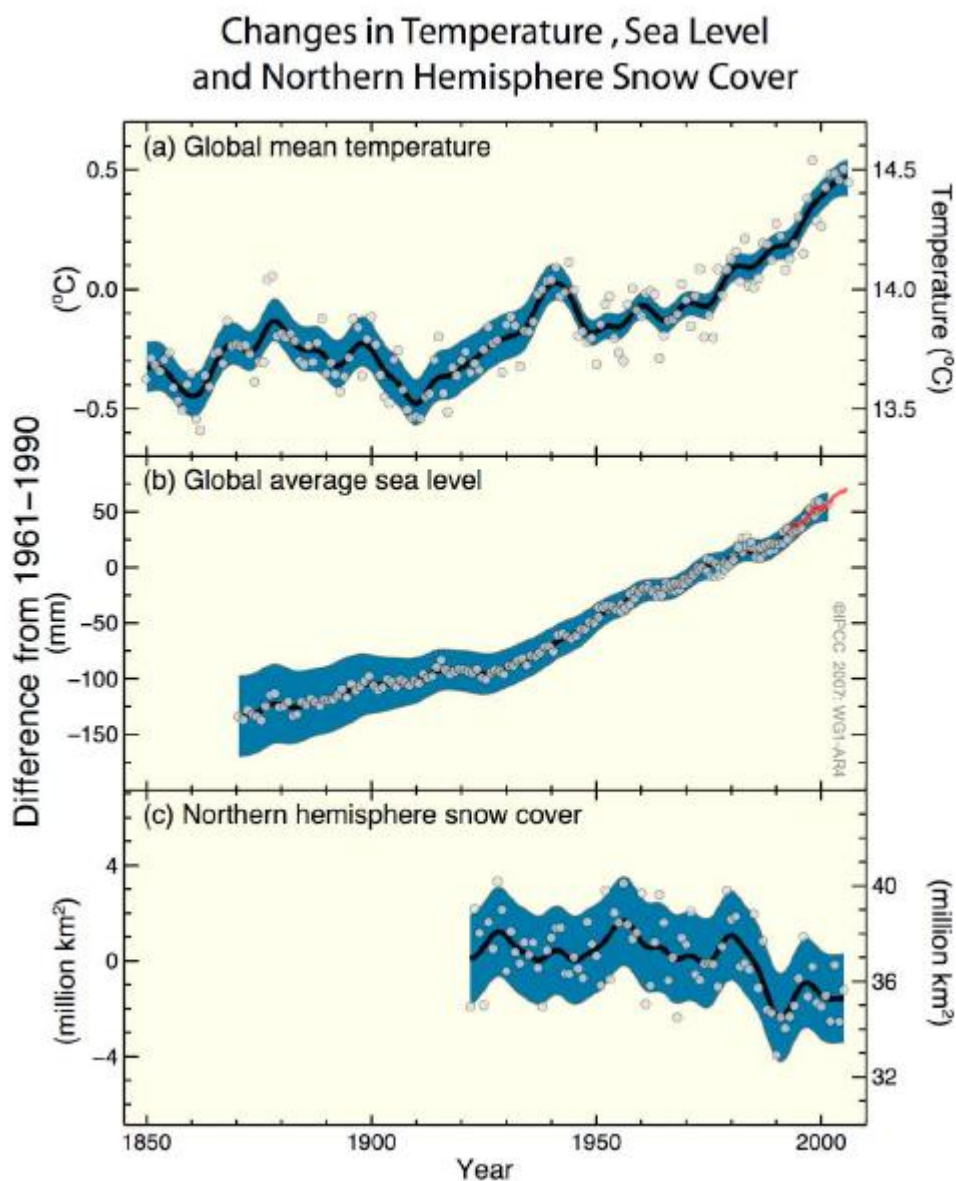


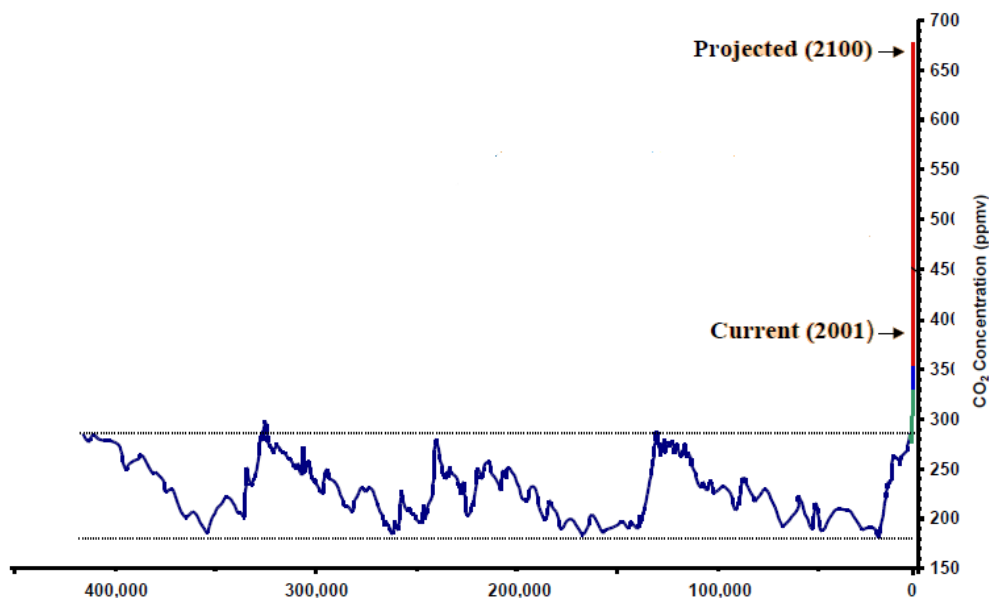
Figura 1.1. I grafici descrivono l'andamenti negli ultimi 800000 anni di: (a) la concentrazione di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>; (b) il livello del mare; (c) le forzanti climatiche.



**Figura 1.2.** Grafici che riportano l'andamento nel tempo di: (a) le temperature medie terrestri; (b) il livello medio del mare; (c) la superficie terrestre ricoperta della neve ad Aprile

Dai grafici si evince facilmente di come le concentrazioni dei gas serra subiscano delle oscillazioni nel lungo periodo. Analizzando gli ultimi 150, dalla rivoluzione industriale ad oggi, si registra un incremento delle loro concentrazioni seguito da una tendenza positiva per quanto riguarda

l'innalzamento della temperatura media terrestre (circa 1°C), l'innalzamento del livello del mare e una tendenza negativa per quanto riguarda le superfici ricoperte dai ghiacci. Se si va inoltre a vedere le concentrazioni di gas serra in un periodo storico più lungo (Figura 1.3) si nota di come le oscillazioni passate siano molto regolari mentre l'ultima, dalla rivoluzione industriale ad oggi, risulta avere una tendenza crescente molto più marcata delineando un massimo storico decisamente superiore a quelli misurati in passato lasciando adito a pensare che l'unica spiegazione razionale della causa di ciò sia il contributo delle emissioni antropiche.

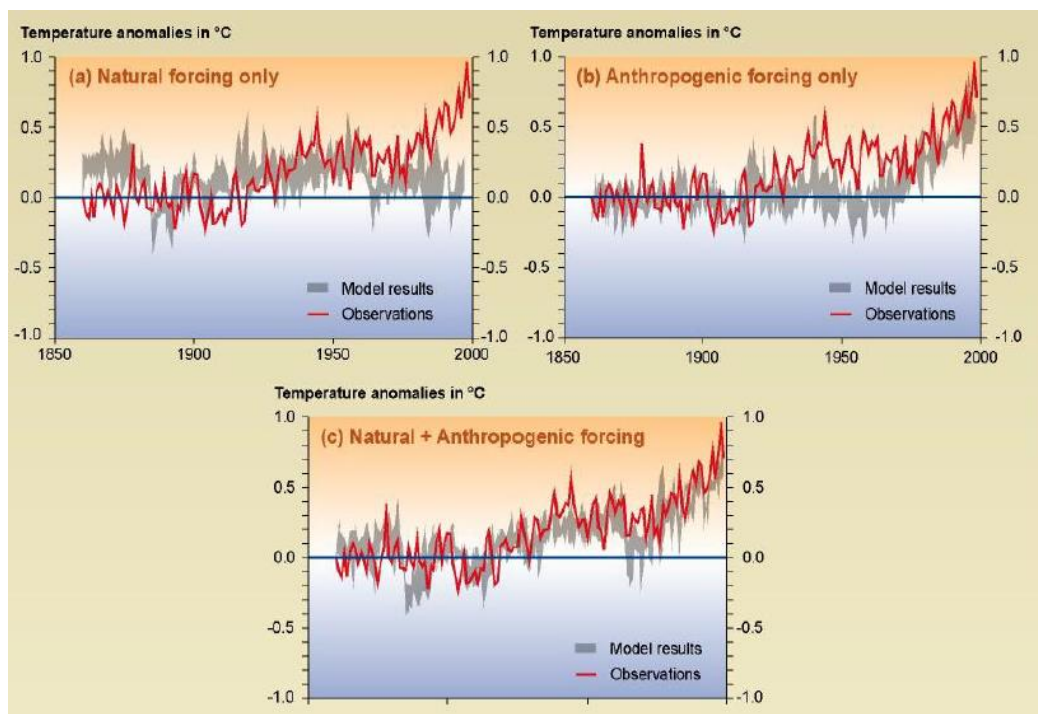


**Figura 1.3. Andamento della concentrazione di anidride carbonica in atmosfera da 400000 anni fa ad oggi.**

L'oggettività dei dati afferma due evidenze principali

- Storicamente non si sono mai misurate così alte concentrazioni di anidride carbonica in atmosfera
- Si riscontra un innalzamento della temperatura media terrestre, innalzamento del livello del mare e scioglimento dei ghiacci.

Queste evidenze sperimentali mostrano che esiste un legame tra i due effetti anche se non è palese quale sia il rapporto di causa-effetto. Fino a questo punto non sono ancora stati presi in considerazione fattori naturali. Tra la moltitudine dei fenomeni geologici ed astronomici è di comune accordo tra la comunità scientifica che l'andamento delle macchie solari siano una delle cause che hanno conseguito nei secoli a periodi di glaciazione o di innalzamento delle temperature. Nei grafici in Figura 1.4 sono tracciati gli andamenti delle macchie solari, la concentrazione di CO<sub>2</sub> atmosferica e l'innalzamento delle temperature. Correlando tra loro la variazione di concentrazione di anidride carbonica e la temperatura, l'andamento delle macchie solari e la temperatura, e infine ambedue i fattori e l'innalzamento della temperatura si osserva che i primi due casi riescono solo parzialmente a delineare una correlazione mentre la somma delle due cause riesce a descrivere la correlazione in maniera più precisa.



**Figura 1.4.** In figura sono riportati in rosso l'andamento reale delle temperature negli anni e in grigio i modelli prendendo in considerazione solo le cause naturali (a), solo le cause antropologiche (b) e ambedue le cause (c).

Questo lascerebbe pensare che entrambe possano essere causa di innalzamento delle temperature quindi ridurre le emissioni di anidride carbonica eviterebbe di influenzare il naturale percorso dei cicli climatici.

### **1.1.2. Posizione scettica riguardo la correlazione tra i cambiamenti climatici e le emissioni antropiche di anidride carbonica**

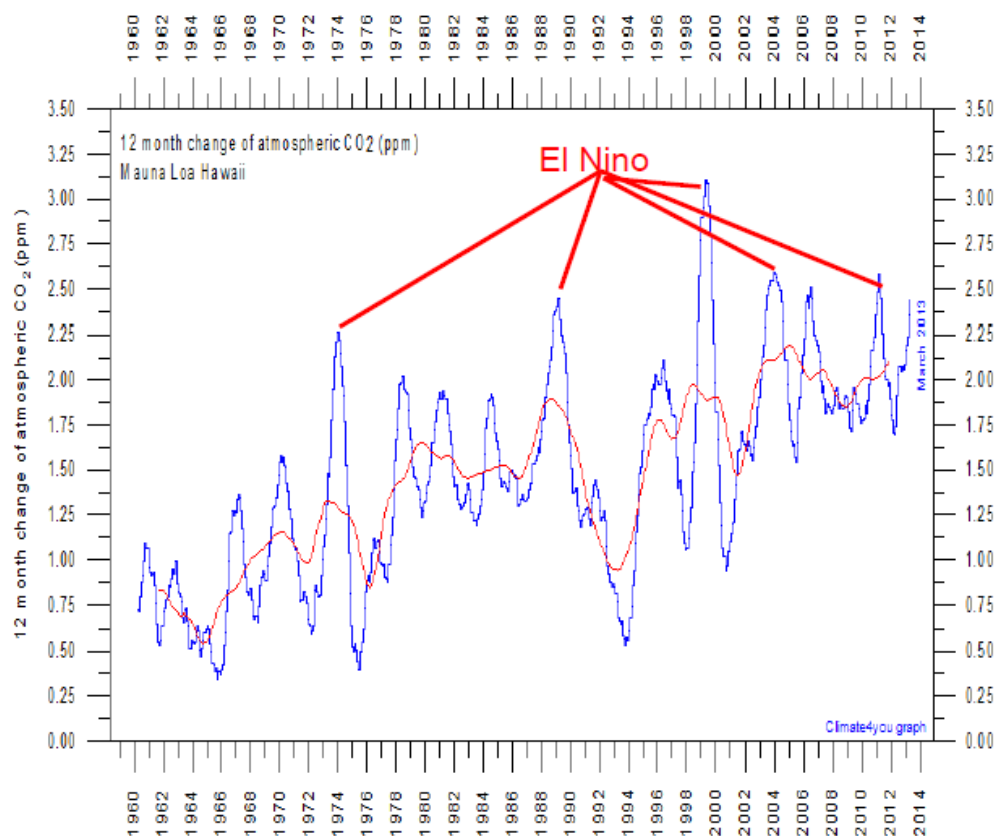
Una seconda posizione riguardo la correlazione tra le emissioni di CO<sub>2</sub> e i cambiamenti climatici è quella dei così detti “scettici”. Gli scettici, che all’interno della comunità scientifica rappresentano comunque una minoranza importante, ritengono che le emissioni antropiche non siano tali da spiegare i cambiamenti climatici. Le cause sono da ricercarsi nei soli fenomeni naturali, astronomici o geologici come ad esempio i cicli delle macchie solari, eruzioni vulcaniche o emissioni gassose provenienti dalle dorsali oceaniche. Inoltre pongono molto l’accento sulle causalità che correlano i due fenomeni dato che potrebbe essere l’innalzamento delle temperature dovute per esempio ai cicli delle macchie solari ad aumentare la concentrazione di anidride carbonica e non viceversa.

I principali capisaldi con cui gli scettici boicottano la corrente di pensiero dominante sono:

- I metodi di misurazione tramite cui vengono stimati gli storici delle concentrazioni di CO<sub>2</sub>. Queste stime vengono effettuate analizzando campioni di aria ritrovati all’interno delle calotte di ghiaccio datate tramite la misurazione dei composti radioattivi sulla base dei loro tempi di decadimento. Gli scettici affermano che in queste misurazioni non si tiene conto della solubilità dell’anidride carbonica nell’acqua sottostimando così i valori storici di queste concentrazioni.
- Il legame tra la concentrazione di anidride carbonica e il suo effetto serra. I non scettici affermano infatti che per limitare il surriscaldamento globale a 2°C bisognerà restare al di sotto dei 450 ppm di CO<sub>2</sub> nell’aria secondo le proiezioni. Le leggi fisiche che descrivono l’assorbimento delle onde elettromagnetiche di una specie chimica in una miscela gassosa in funzione della sua concentrazione molare sono leggi di tipo logaritmico. Questo significa che secondo queste leggi se ad oggi 380ppm hanno innalzato la temperatura di 1°C per alzare la temperatura di un altro grado Celsius bisognerebbe arrivare a concentrazioni ben superiori a quella prefissata dalla corrente di pensiero dominante dimostrando che

la causa di questo innalzamento di temperatura non è l'aumento di concentrazione in atmosfera di anidride carbonica.

- La forte influenza di eventi geologici occasionali. Si è notato infatti che eventi catastrofici ad alta intensità energetica hanno un effetto molto forte sulle temperature del globo. Ad esempio le nubi di polvere delle più imponenti eruzioni vulcaniche sono in grado di influenzare le temperature medie del globo per un certo lasso di tempo. Altro esempio è legato ad un fenomeno geologico che avviene sulla dorsale pacifica in prossimità del Cile. Periodicamente dalla dorsale risale un imponente bolla di gas serra, principalmente anidride carbonica, tale da far registrare aumenti significativi della concentrazione del medesimo gas in atmosfera come mostra il grafico in Figura 1.5.



**Figura 1.5. Il grafico mostra l'incremento di ppm di CO<sub>2</sub> in atmosfera dal 1960 al 2013 segnalando come in occasione dei picchi di incremento più marcati si sia verificato il fenomeno geologico El Nino.**

- La causalità tra innalzamento della temperatura e aumento della concentrazione di anidride carbonica in atmosfera. Un innalzamento della temperatura media terrestre dovuto a fenomeni di origine naturale potrebbe infatti ridurre la solubilità della CO<sub>2</sub> negli oceani e innescare altre dinamiche che potrebbero aumentare le emissioni naturali in atmosfera che, avendo flussi assoluti molto più grandi rispetto alle emissioni antropiche, subendo anche delle piccole variazioni percentuali potrebbero influire molto più che una grande diminuzione o aumento percentuale delle emissioni antropiche. In Figura 1.6 sono rappresentati i gli ordini di grandezza delle emissioni e l'assorbimento dell'anidride carbonica.

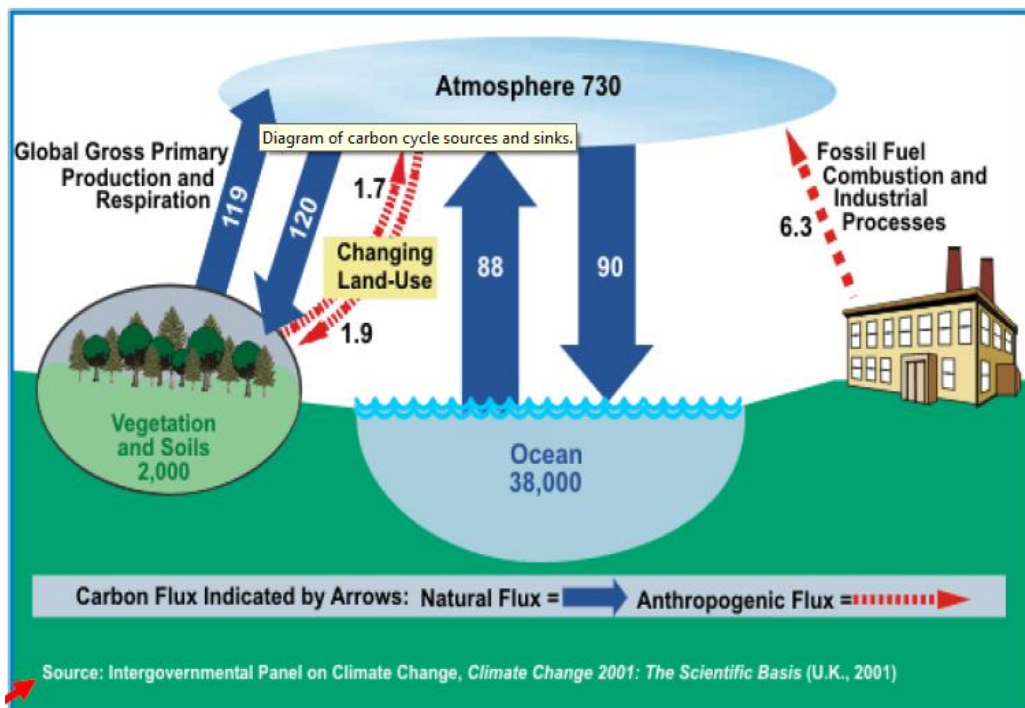


Figura 1.6. In figura sono schematizzati i flussi di CO<sub>2</sub> naturali e di origine antropica

Con quest'ultima osservazione affermando quindi l'inutilità di provvedimenti così dispendiosi per evitare l'emissione dell'anidride carbonica dato che una piccola variazione dei flussi naturali vanificherebbe ogni sforzo.



### **1.1.3. Considerazioni sui cambiamenti climatici**

Complessivamente va detto che gli scettici fanno molta leva su tutte quelle prove oggettive che mettono in forte dubbio una reale relazione tra emissioni antropiche di anidride carbonica e mutazioni climatiche senza però poter dimostrare il contrario. Inoltre per lo studio di questi fenomeni è stato istituito dalle nazioni unite un organo super partis chiamato IPCC. L'IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, in seguito ai suoi studi si è sempre schierato a favore della corrente principale e con essa si sono schierate anche 115 leader mondiali durante la Copenaghen climate change conference. Va anche detto che a proposito di tematiche così delicate dove in gioco vi è il futuro dell'intero pianeta e dei suoi ecosistemi è sempre bene basare le proprie decisioni secondo il principio di prudenza fino a che l'ipotesi scettica non avrà prove lampanti della sua validità.

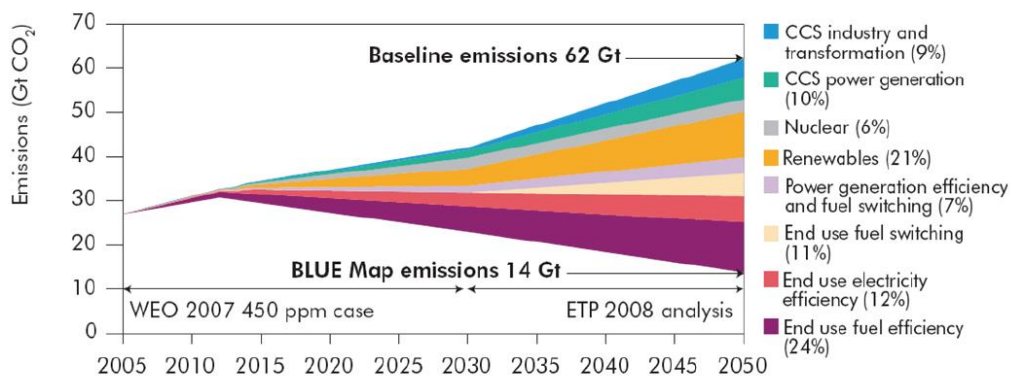
In conclusione bisogna affermare però che essendo l'anidride carbonica un clima alterante globale se lo sforzo di ridurre le emissioni antropiche viene fatto solo da una piccola parte delle nazioni mondiali (vedi protocollo di Kyoto) l'effetto sul clima sarà presso che irrilevante con l'unico effetto di rallentare le economie dei paesi che aderiscono a questo genere di politiche.

## **1.2. Prospettive e stato dell'arte delle tecnologie CCS**

Le tecnologie CCS costituiscono la filiera che permette di separare il biossido di carbonio emesso dagli impianti a combustibili fossili e di neutralizzare il suo effetto stoccandolo evitando quindi la sua emissione in atmosfera. La soluzione già matura prevede lo stoccaggio nel sottosuolo in formazioni geologiche a profondità superiori a 700 metri ad alta stabilità sismica, ma sono allo studio altri metodi per diversificare e aumentare la fattibilità di questi impianti in un più alto numero di siti.

Come accennato brevemente nei paragrafi precedenti, per il medio periodo ci si è posti l'obiettivo di restare al di sotto dei 450 ppm di CO<sub>2</sub> in atmosfera per limitare a solo 2°C l'innalzamento della temperatura media terrestre. A tale scopo sono state individuate le tecnologie e i metodi che potranno portare all'adempimento di tale traguardo. Tra le tecnologie che

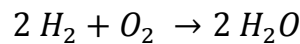
daranno maggior contributo al raggiungimento di tale obiettivo troviamo anche le tecnologie CCS applicate all'industria e la generazione di potenza. Nel seguente grafico in Figura 1.7 sono scritti i contributi che ogni tecnologia dovrà dare in percentuale per raggiungere il traguardo dei 450 ppm nel 2050 e si vede come la CCS contribuisca per un totale del 19%, un contributo rilevante superiore a quello che darà il nucleare, e paragonabile a quello delle fonti rinnovabili.



**Figura 1.7. Nel grafico di IEA pubblicato nel 2011 sono rappresentati i contributi delle varie tecnologie per ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub> rispetto alle proiezioni di riferimento per centrare l'obiettivo dei 450ppm nel 2050.**

Il livello dello sviluppo delle tecnologie CCS è tale che esse sono già oggi disponibili per applicazioni industriali volte a dimostrare la fattibilità di generare elettricità da combustibili fossili con emissioni di CO<sub>2</sub> decisamente più contenute seppure a costi elevati. Relativamente alla cattura della anidride carbonica esistono sostanzialmente tre metodologie applicabili alle centrali alimentate con i vari combustibili, principalmente carbone e gas naturale:

- *Pre-combustione* → Consiste nel catturare l'anidride carbonica prima della combustione in caldaia. Questo lo si fa gassificando il combustibile fossile avendo come risultato syngas contenente H<sub>2</sub> e CO come specie aventi potere calorifico. Successivamente si separano due flussi aventi una alta concentrazione di idrogeno e una alta concentrazione di monossido di carbonio. In questo modo immettendo in caldaia solo la corrente ad alta concentrazione di idrogeno la reazione di combustione dominante sarà:



In questo modo i prodotti di combustione saranno principalmente composti da acqua e quindi privi di gas ad effetto serra. Questo tipo di tecnologia si prospetta come la più promettente nell'ottica del medio periodo dato che la sua applicazione richiede un totale stravolgimento degli impianti di produzione rispetto a quelli attualmente utilizzati e quindi conveniente solo per impianti costruiti ex novo.

- *Post-combustione* → Prevede la cattura dell'anidride carbonica dai gas combusti, quindi dai gas di scarico normalmente mandati al camino. Il vantaggio di queste tecnologie è che si possono applicare a valle degli impianti di produzione di potenza tradizionali consentendo quindi la loro applicazione anche alle centrali ad oggi già in funzione dando quindi un contributo alla riduzione delle emissioni di gas serra già in un'ottica di breve periodo.
- *Ossi-combustione* → È una tecnologia molto studiata per gli impianti a carbone. La tecnologia prevede di far avvenire la combustione in caldaia con ossigeno puro o aria con alto tenore di ossigeno. In questo modo si hanno dei gas di scarico con basse concentrazioni di azoto e alte concentrazioni di acqua e anidride carbonica rendendo molto meno difficoltosa la loro separazione dai fumi essendo queste due specie facilmente condensabili a temperature e pressioni raggiungibili con tecnologie non troppo costose e con dispendi di energia relativamente bassi.

L'impatto delle tecnologie di cattura sugli impianti di produzione di energia elettrica rispetto alle tecnologie tradizionali di riferimento sono l'abbattimento dei valori di rendimento elettrico di 6-12%, un consistente aumento dei costi di investimento, sebbene quest'ultimi siano ancora difficili da stimare non avendo ancora una filiera di produzione degli impianti su larga scala, e una riduzione di emissione di CO<sub>2</sub> per valori tra l'80 e il 90%. Ad oggi gli impianti di cattura per la produzione di energia elettrica sono stati costruiti solo a scopo dimostrativo.

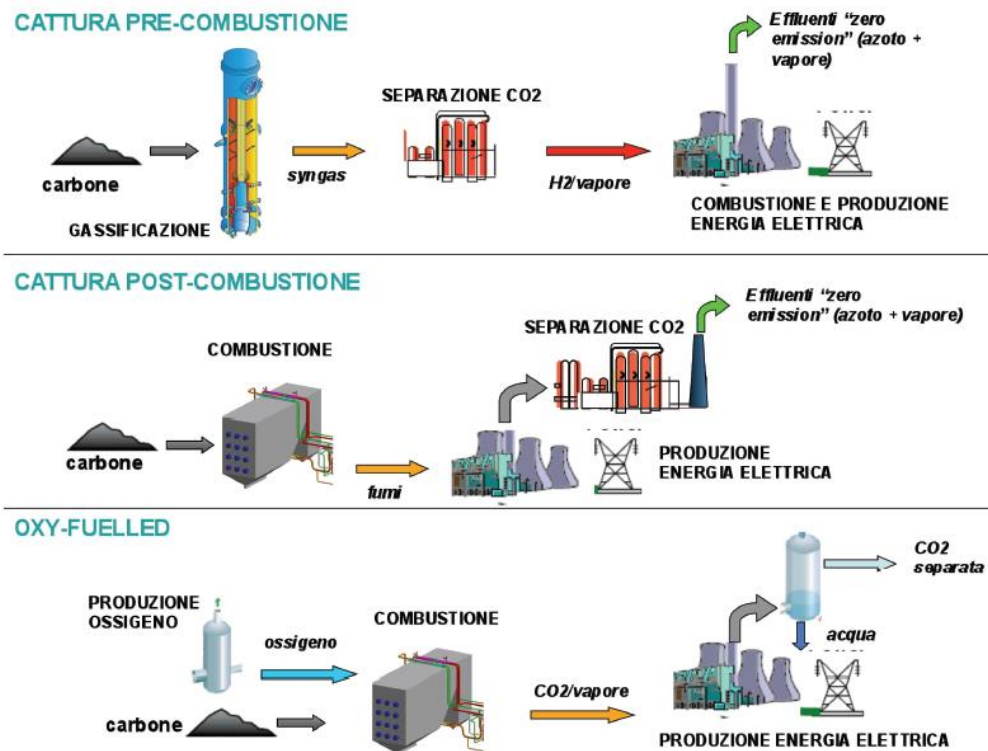


Figura 1.8. In figura sono riportati degli schemi logici che descrivono i tre tipi di tecnologie CCS: (a)pre-combustione, (b)post-combustione e (c)ossi-combustione.

### 1.2.1. Pre-combustione

Questa tecnologia cattura l'anidride carbonica prima che il combustibile venga bruciato. Le soluzioni più promettenti sono quelle che descriveremo in breve in questo paragrafo.

#### - IGCC-Gassificazione integrata per cicli combinati

La cattura della CO<sub>2</sub> avviene alla fine del processo di gassificazione del combustibile (principalmente applicato al carbone). In seguito al processo di gassificazione con ossigeno proveniente da un unità di separazione aria (ASU<sup>2</sup>) si giunge ad avere syngas composto molarmente da H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO dove le specie aventi PCI<sup>3</sup> positivo sono l'idrogeno e il monossido di carbonio e si trovano

<sup>2</sup> Air Separation Unit

<sup>3</sup> Potere Calorifico Inferiore

in proporzioni piuttosto simili. In seguito si promuovono le reazioni di Water Gas Shift (WGS) tramite le quali, come illustra la reazione Eq. 1.1, si converte CO e H<sub>2</sub>O in H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.



L'anidride carbonica viene poi separata dall'idrogeno tramite processi di assorbimento. Avendo pressioni parziali di CO<sub>2</sub> elevate sia dovute alle sue buone concentrazioni nel syngas sia anche per il fatto che tutto il processo di gassificazione avviene in pressione, è conveniente utilizzare solventi che assorbono fisicamente come ad esempio il selexol o il rectisol con cui si riesce a fare anche la separazione dello zolfo dato che le forme in cui si trova nel syngas, H<sub>2</sub>S e COS sono composti acidi così come la CO<sub>2</sub> e quindi anch'essi affini agli stessi solventi. La corrente di syngas ora è composta per la maggior parte da idrogeno che verrà utilizzato come combustibile in un ciclo combinato.

#### - **Separazione selettiva con membrane**

Si impiegano membrane polimeriche che filtrano la CO<sub>2</sub>; i costi energetici per questa tecnologia non sono elevati, ma esistono problemi di resistenza per le membrane alla temperatura e alla natura acida dei gas. La ricerca sulla tecnologia a membrane sta portando dei substrati in polimeri evoluti per liquidi ionici. Questa via pare molto interessante perché il trasporto ha luogo nel liquido contenuto nelle porosità piuttosto che nella fase solida, garantendo una maggiore diffusività.

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

È in sviluppo un materiale in grado di assorbire la CO<sub>2</sub>. Si sta puntando su assorbenti a base di silicato di litio, in grado di catturare l'anidride carbonica anche ad alta temperatura. Lo scopo è catturare la CO<sub>2</sub> dal syngas.

#### - **Chemical looping**

La combustione a ciclo chimico è in grado di fornire un flusso di CO<sub>2</sub> concentrato senza dover ricorrere a grosse unità di separazione dell'aria. L'ossigeno viene reso disponibile tramite una fase solida. In una potenziale configurazione l'O<sub>2</sub> viene fornito da due letti fluidizzati, un primo letto a base metallica "Me" viene ossidato con aria per formare il suo ossido "MeO" producendo un flusso di gas ad elevata temperatura sfruttabile in un ciclo a

vapore. L'ossido metallico mandato al secondo letto fluidizzato viene ridotto al suo stato iniziale dal combustibile che catturando l'ossigeno si ossida a CO<sub>2</sub> che può essere catturata.

### **1.2.2. Post-combustione**

Con cattura post-combustione si intende la tecnologia utilizzata per catturare la CO<sub>2</sub> dai fumi delle centrali tradizionali che utilizzano come comburente l'aria. La sezione di cattura viene posta tipicamente a valle di tutto il trattamento fumi delle centrali tradizionali in seguito quindi alla rimozione degli ossidi di azoto e di zolfo. Si considera quindi una tecnologia *retrofit* ovvero che si applica come fase di trattamento aggiuntivo a ciò che già esiste. I parametri operativi che limitano fortemente i rendimenti energetici di cattura sono sostanzialmente legati alla pressione parziale di anidride carbonica nei fumi. I fumi vanno infatti trattati a pressione atmosferica e la concentrazione molare di CO<sub>2</sub> è legata alla tipologia di impianto che si prende in considerazione e quindi sarà sempre inferiore al 15%, valore che si riscontra per le centrali a carbone ad alto rendimento. Queste condizioni obbligate limitano molto l'efficienza delle reazioni di assorbimento chimico che sarebbero favorite da pressioni parziali alte, potendo solo puntare sulla temperatura di assorbimento e la scelta del solvente. Questo suggerisce inoltre che le tecnologie post-combustione troveranno più facile applicazione agli impianti a carbone rispetto che ai cicli combinati a gas naturale visto che le concentrazioni di anidride carbonica nei primi sono tipicamente molto superiori dato che utilizzano un combustibile con più alto tenore di carbonio e reazioni di combustione molto più vicine al rapporto stechiometrico. Nonostante questi limiti la cattura post-combustione è la tipologia di cattura più vicina ad un'applicazione futura proprio in virtù di essere una tecnologia retrofit e quindi applicabile ad impianti già esistenti senza grossi stravolgimenti.

- **Sistema ad ammine**

L'opzione più matura, considerata lo stato dell'arte di tale tecnologia di cattura dell'anidride carbonica, è quella che adotta come solvente le ammine, le quali reagiscono (assorbimento chimico) con la CO<sub>2</sub> separandola dalla fase gassosa. Il rilascio della CO<sub>2</sub> si ottiene per rigenerazione con reboiling del composto ottenuto dopo che le ammine hanno reagito con l'anidride carbonica;

questa operazione richiede energia termica per poter invertire la reazione di assorbimento. Le ammine si dividono in primarie, secondarie e terziarie, ognuna di queste tipologie di composti sono in grado di reagire con l'anidride carbonica, ma ognuna presenta vantaggi e svantaggi, tuttora in fase di indagine. L'ammina maggiormente utilizzata è la MonoEtanolAmmina (MEA), altre ammine oggetto di ricerca solo la DiEtanolAmmina (DEA) e la MetilDiEtanolAmmina (MDEA). Le caratteristiche del solvente che si vanno ad osservare sono:

- La capacità assorbente
- I bassi costi energetici di rigenerazione allo scopo di minimizzare la penalizzazione energetica in turbina dovuta allo spillamento di vapore
- La degradazione nel tempo
- Le sue caratteristiche corrosive
- La sua tossicità
- Il suo costo dato che in questi impianti sono sempre necessari reintegri di solvente dovuti a fughe e degradazione dello stesso

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

Sono basati sulla reattività dei carbonati nei confronti della CO<sub>2</sub> che porta ad ottenere bicarbonati, i quali a loro volta sono in grado di rimettere la CO<sub>2</sub> catturata se riscaldati. Il vantaggio significativo di questo metodo rispetto a quello ad ammine è nel costo energetico della rigenerazione. Il composto più promettente è sicuramente il carbonato di potassio.

- ***Ammoniaca acquosa***

Si basa su un lavaggio dei fumi combusti con una soluzione contenente dei composti derivanti dalla ammoniaca. Lo schema impiantistico è molto simile a quello ad ammine. L'ammoniaca in soluzione reagisce con l'anidride carbonica secondo vari meccanismi, uno dei quali è la reazione dell'ammonio carbonato che produce ammonio bicarbonato. Questa reazione ha un calore di reazione molto basso, soprattutto se paragonato a quello ad ammine. Il processo limitato a questo meccanismo di assorbimento-rigenerazione dovrebbe quindi richiedere molta meno energia. Altri vantaggi di questa soluzione rispetto a quella ad ammine riguardano la capacità di assorbimento della soluzione, molto più elevata rispetto alle ammine. Inoltre la soluzione acqua e ammoniaca non

subisce degradazione durante il processo, non ha interazioni con l'O<sub>2</sub> e non produce sostanze cancerogene. Gli aspetti da indagare in maniera più dettagliata sono legati alla volatilità dell'NH<sub>3</sub>. Una soluzione a questo aspetto è stata proposta ed investigata da Alstom Power [2] che prevede di raffreddare i fumi provenienti dalla combustione prima di sottoporli al lavaggio chimico, operazione che comporta una spesa energetica aggiuntiva rispetto alle ammine.

▪ **Membrane**

Vengono perlopiù adoperate membrane polimeriche e possono essere impiegate seguendo varie condizioni operative. Una di queste prevede di bloccare le impurità contenute nel gas combusto, il quale permea ed incontra una soluzione a base di ammine che cattura la CO<sub>2</sub>; l'attività di ricerca è incentrata nel trovare membrane molto selettive e a basso costo. Un altro approccio prevede di impiegare membrane inorganiche (a base di silicati), le quali potrebbero rivelarsi particolarmente selettive, ovvero in grado di bloccare ossigeno, azoto e biossido di zolfo. L'attività di ricerca punta ad ottenere membrane in grado lavorare a temperature di circa 400°C. Un altro risultato ricercato è la minimizzazione delle superfici in modo da limitare i costi adoperando membrane composite.

▪ **Cattura su solidi**

Non esiste ancora una proposta commerciale, ma sono in atto attività di ricerca che mirano a sfruttare il vantaggio che l'impiego di un solido può fornire, ovvero ampie superfici di scambio sulle quali possono essere fissate ammine senza dover utilizzare acqua. È in fase di investigazione l'impiego di sodio carbonato che reagendo con la CO<sub>2</sub> forma sodio bicarbonato, il quale sottoposto ad azione termica rilascia CO<sub>2</sub> riottenendo il composto iniziale. Studi di laboratorio hanno messo in luce potenziali vantaggi rispetto alla tecnologia ad ammine in termini di minor costo di capitale e di energia richiesta. I problemi di tale tecnologia riguardano principalmente le perdite di carico e il trasferimento di calore alla fase solida.

▪ **Supporti a base di metalli organici**

Sono una nuova classe di materiali costituiti da ioni metallici distribuiti in precise coordinate geometriche tra legami organici. Questa struttura porta ad ottenere delle cavità nella materia che possono adsorbire la CO<sub>2</sub>. Il costo



energetico per la rigenerazione risulterebbe modesto. Lo studio su questi materiali è mirato a determinarne la stabilità in funzione di migliaia di cicli lavorativi in presenza delle impurità presenti nei gas combustibili.

### **1.2.3. Ossi-combustione**

La tecnologia ad ossi-combustione ha lo scopo di far reagire il combustibile con ossigeno puro (o aria arricchita) allo scopo di avere come gas di scarico solo H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> che sono i principali prodotti di combustione degli idrocarburi. In questi processi il combustibile viene bruciato con ossigeno a purezza di circa il 95% proveniente da un ASU, un'unità di trattamento d'aria che separa per distillazione criogenica l'ossigeno. Dai fumi così ottenuti si separa l'acqua per condensazione, processo semplice ed economico. In seguito per purificare la CO<sub>2</sub> si procede con un processo di disidratazione e la rimozione degli incondensabili come ossigeno, azoto, argon, ossidi di zolfo e ossidi di azoto. Tutto questo processo risulterà con costi molto inferiori rispetto a quelli dei processi post-combustione poiché si hanno minori portate in gioco, si può pressurizzare il processo dato che dovendo stoccare in pressione la CO<sub>2</sub> non ho un camino, e le concentrazioni di anidride carbonica nei fumi sono molto maggiori. Ad aumentare notevolmente i costi sia di impianto che energetici è l'impianto ASU adibito alla produzione di ossigeno ad alte concentrazioni.

## **1.3. Siti di stoccaggio e tecnologie di utilizzo della CO<sub>2</sub>**

In seguito alla separazione della anidride carbonica con i metodi descritti sinteticamente nel capitolo precedente sorge il problema di dove stoccarla in modo tale da non immetterla in atmosfera e quindi annullare l'effetto serra correlato alla sua emissione. La proprietà stringente relativa alla scelta del bacino di stoccaggio è legata alla certezza che la CO<sub>2</sub>, una volta stoccata, non venga rilasciata in atmosfera nel corso dei secoli poiché in tal caso si vanificherebbero tutte le spese e gli sforzi sostenuti. Vi sono diverse soluzioni che possono essere prese in considerazione, alcune delle quali riescono a coniugare alla cattura anche degli effetti positivi da un punto di vista economico.

### **1.3.1. Accumulo geologico**

Vi sono diversi tipi di bacini geologici adatti allo stoccaggio dell'anidride carbonica.

- *Accumulo in giacimenti esauriti di petrolio.* Questi siti presentano numerosi vantaggi poiché le rocce che costituiscono questi siti sono geologicamente molto stabili prova del fatto che hanno trattenuto al loro interno il petrolio stesso permettendone la formazione nel corso dei millenni senza alcun tipo di fughe. Inoltre iniettando la CO<sub>2</sub> nei giacimenti di petrolio è possibile pressurizzare e ridurre la viscosità del greggio in modo da aumentare significativamente la resa del pozzo dando quindi ingenti ritorni economici. Questa tecnica è conosciuta come Enhanced Oil Recovery (EOR). Il connubio di questi vantaggi rende senza dubbio interessante l'applicazione di tecnologie di cattura a tutti quegli impianti di produzione di potenza che si trovano nei pressi dei giacimenti petroliferi potendo con bassi costi di trasporto avere oltre che un sito geologico di stoccaggio anche dei vantaggi economici dovuti alla vendita della CO<sub>2</sub> per la tecnologia EOR.
- *Accumulo in giacimenti di gas naturale esauriti.* Questi siti, così come i giacimenti petroliferi hanno già dimostrato di avere una tenuta affidabile nel corso dei millenni. I giacimenti estinti di gas naturale vengono già ora utilizzati come bacini di stoccaggio del gas naturale stesso per fare da polmone alla rete di distribuzione. Per utilizzare i giacimenti esauriti in questo modo è però necessaria una quantità di gas naturale, detta cushion di gas naturale, che può raggiungere anche il 50% del gas naturale immagazzinato che resta immobilizzato nel giacimento. Questo costituisce un capitale immobilizzato e quindi una perdita economica. Inserendo la CO<sub>2</sub> in questi bacini sarebbe possibile sostituire quella quantità di gas naturale smobilizzando quindi il capitale col relativo guadagno in termini economici. Questa tecnica è nota con il nome di EGR (Enhanced Gas Recovery).
- *Accumulo in letti di carbone non scavabili.* In questa opzione il letto di carbone non è utilizzato come giacimento bensì è sfruttato per immagazzinare il gas. Questa tecnica oltre che permettere la cattura dell'anidride carbonica permette di recuperare il gas metano

intrappolato nelle porosità. Questa tecnica è nota con il nome di Enhanced Coal Bed Methane Recovery (ECBMR).

- *Accumulo in acquiferi salini.* Si sfruttano chilometri di metri quadri dei numerosi acquiferi localizzati in bacini sedimentari situati sia sotto la terra ferma che sotto i fondali marini. Sono formazioni di rocce permeabili porose, generalmente sature di acque salmastre o marine che non sono idonee per uso potabile. Generalmente si trovano a profondità superiori a 800m e sono coperte da formazioni impermeabili.

### **1.3.2. Accumulo oceanico**

Un'opzione è quella di iniettare l'anidride carbonica sul fondo degli oceani a profondità superiori a 1000m. In questo modo grazie alle elevate pressioni la CO<sub>2</sub> dotata di una massa molecolare maggiore dell'acqua e trovandosi in forma liquida formerebbe dei laghi nei fondali rimanendo lontana dall'atmosfera per secoli dissolvendosi e disperdendosi lentamente negli oceani rientrando nel naturale ciclo del carbonio. Attualmente questa proposta è in fase di ricerca su piccola scala.

### **1.3.3. Carbonatazione minerale e usi industriali**

Un altro approccio per sequestrare l'anidride carbonica è quello di legarla chimicamente ad altre sostanze. Un'opzione è quella di legarla chimicamente a dei minerali; una seconda quella di impiegare la molecola in ambito industriale per ottenere determinati prodotti chimici.

La fissazione geologica prevede di combinare la CO<sub>2</sub> con ossidi di metalli alcalini e alcalini terrosi, principalmente CaO e MgO, che reagendo con l'anidride carbonica producono rispettivamente carbonato di calcio e carbonato di magnesio. La fissazione a composti utilizzabili in campo industriale, include processi chimici e biologici nei quali la CO<sub>2</sub> è un reagente. Un esempio è la produzione di urea o di metanolo. Altri casi invece dove si ha l'utilizzo diretto della CO<sub>2</sub> sono ad esempio l'orticoltura, la refrigerazione, il confezionamento di alimenti, le bevande, gli estintori per gli incendi, la saldatura ecc... . La maggior parte di CO<sub>2</sub> impiegata in campo industriale è destinata alla produzione di urea come fertilizzante. I risultati ottenibili con questa opzione sono molto limitati.

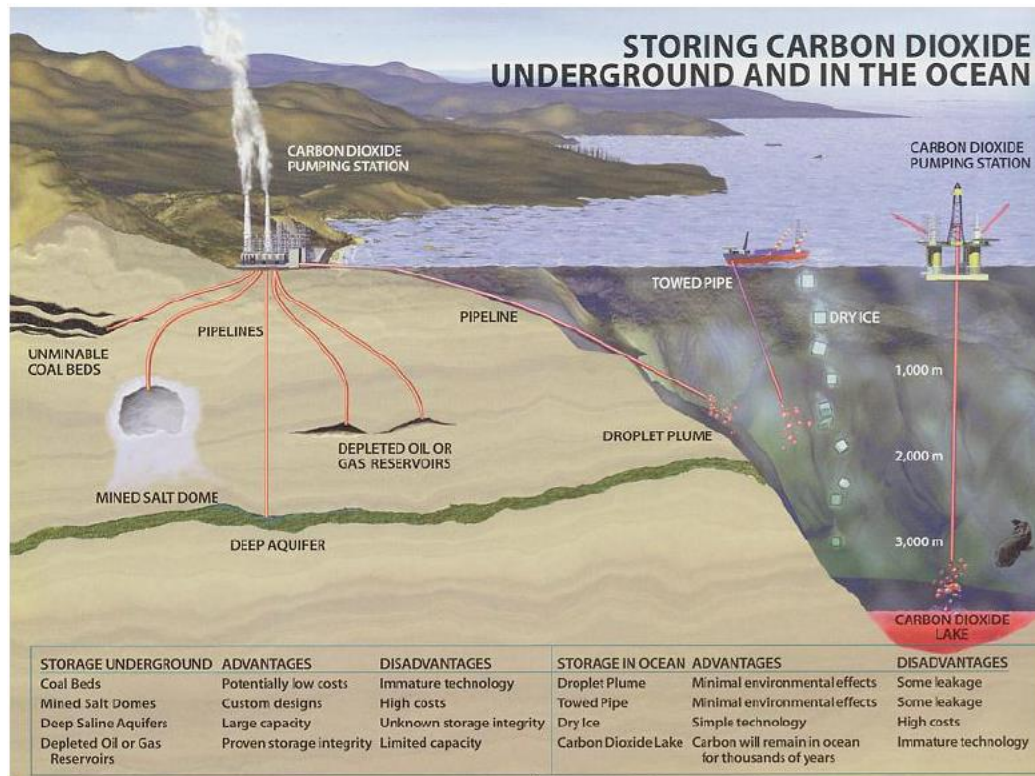


Figura 1.9. In figura è riportato un disegno che rappresenta schematicamente tutte le tipologie di stoccaggio pensate al giorno d'oggi.

Da questa breve introduzione sullo stato dell'arte delle tecnologie di cattura e dei metodi di stoccaggio della CO<sub>2</sub> si nota di come le tecnologie ad oggi più studiate in virtù delle loro più prossime prospettive di applicazione siano quelle di cattura in post-combustione soprattutto nell'ottica di utilizzare l'anidride carbonica utilizzata in maniera coordinata con tecnologie volte ad aumentare la resa dei giacimenti di idrocarburi, vedi EOR o ECBMR, o di smobilitare capitali come nelle tecnologie EGR. In questo modo si riuscirebbe ad avere una riduzione dei costi valorizzando economicamente la CO<sub>2</sub>.

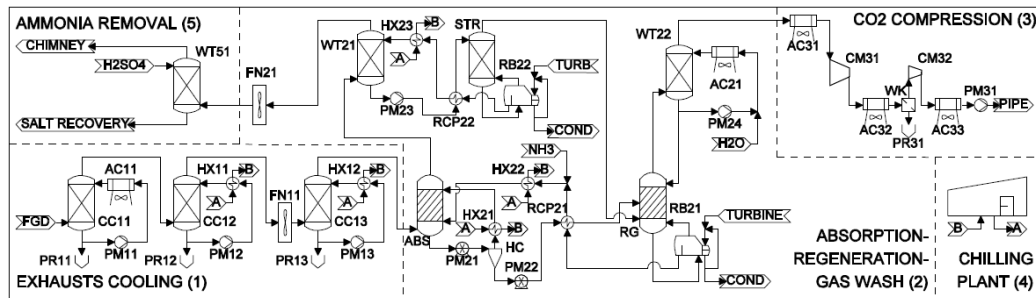
## 1.4. Struttura della tesi e metodo di lavoro

L'obiettivo di questa tesi è quello di valutare l'impatto che avrebbe un impianto di cattura post-combustione che utilizza una soluzione acquosa di ammoniaca a valle di un impianto a carbone USC di cui sono date le specifiche tecniche e la composizione dei fumi in uscita dall'unità di rimozione zolfo (FGD).

La configurazione dell'impianto prende spunto dalla seconda configurazione presentata nell'articolo di Valenti et al. [3] con il nome di Layout 2 alla quale sono state effettuate delle modifiche tecniche volte ad ottimizzare i consumi energetici. Oltre ad alcune modifiche dello schema di impianto si sono variate anche le condizioni operative. Il processo studiato ha il nome di Cooled Ammonia Process. La peculiarità di questo processo rispetto al più studiato Chilled Ammonia Process proposto da Alstom è quella di non raffreddare i fumi con un ciclo frigorifero bensì di farlo con scambiatori ad aria. Si vuole infatti valutare il vantaggio impiantistico di non avere le spese elettriche dovute ai frigoriferi a scapito di reazioni di assorbimento meno favorite. L'impianto viene inoltre studiato mettendo dei limiti alle emissioni di ammoniaca.

Per la simulazione degli impianti è stato utilizzato il programma commerciale Aspen Plus [4] integrato con un modello termodinamico sviluppato in collaborazione con il dipartimento di chimica della Technical University of Denmark di Copenhagen. Questo modello termodinamico prende il nome di Extended UNIQUAC ed è stato reso disponibile nella versione utilizzata per queste simulazioni nel Giugno 2014. Le simulazioni presentate in questo lavoro di tesi sono infatti tra le prime ad utilizzare questo modello termodinamico e a tale proposito è stato dedicato un capitolo alla sua validazione per valutarne l'affidabilità.

Per valutare le prestazioni dell'impianto è stato utilizzato l'indice SPECCA (Specific Primary Energy Consumption for CO<sub>2</sub> Avoided) che indica il consumo di energia primaria per ogni chilogrammo di CO<sub>2</sub> catturata espresso in MJ<sub>th</sub>/kg<sub>CO2</sub>. Altri parametri di merito utilizzati sono l'Heat Duty specifico (HD<sub>specifico</sub>) che indica la richiesta di calore spillato dalla turbina necessario alla cattura di un chilogrammo di anidride carbonica espresso in MJ<sub>th</sub>/kg<sub>CO2</sub>.



**Figura 1.10. Schema d’impianto a cui ci si è ispirati per la configurazione dell’impianto analizzato nel presente lavoro di tesi [3].**

Il seguente elaborato è suddiviso in sette capitoli presentati brevemente in modo da avere una panoramica generale degli argomenti trattati e le procedure utilizzare per raggiungere tale scopo:

- **Cap. 1 Introduzione:** l’obiettivo del capitolo è quello di dare una panoramica generale di quelle che sono le tecnologie di cattura dell’anidride carbonica e dei motivi che portano allo studio di questi impianti.
- **Cap. 2 Validazione del modello termodinamico:** si spiegano brevemente i processi termodinamici e chimici che permettono la cattura della CO<sub>2</sub> da una corrente di fumi provenienti da una centrale. In seguito si procede con la validazione del modello termodinamico per valutarne l’affidabilità dei risultati che si otterranno in virtù del fatto che quest’ultimo non è mai stato utilizzato per una simulazione impiantistica.
- **Cap. 3 Ricerca bibliografica:** in questo capitolo verrà spiegata la logica di funzionamento degli impianti di cattura della CO<sub>2</sub> mediante soluzione di acqua e ammoniacca. In seguito si elencano gli studi fatti a riguardo con i relativi risultati in modo da avere anche una panoramica dei vantaggi rispetto ad altre tecnologie che competono con esse e dei risultati che ci si aspetta di trovare utilizzando questi sistemi di cattura.
- **Cap. 4 Schema d’impianto:** si illustra lo schema di impianto, le modifiche effettuate rispetto allo schema di riferimento, le condizioni operative e i parametri che influenzano il suo funzionamento.
- **Cap 5 Analisi parametrica:** si effettua un’analisi parametrica su un impianto semplificato in modo da avere una panoramica di come i

parametri di impianto influenzano il rendimento di cattura. Infine si simulano sull'impianto completo i casi più interessanti per vedere quanto i risultati provenienti dall'analisi semplificata varino rispetto all'impianto completo in modo da valutarne l'attendibilità.

- **Cap. 6 Simulazione dell'impianto completo:** in seguito ai risultati ottenuti dall'analisi parametrica effettuata nel capitolo 5 si presentano i risultati di una seconda analisi parametrica sui parametri secondari. Infine si propone una stima dei consumi che si avranno nel caso di funzionamento ottimo.
- **Cap. 7 Conclusioni:** si traggono le conclusioni del lavoro di tesi alla luce dei risultati ottenuti. Si propongono infine le eventuali direzioni che potrebbero prendere i lavori futuri per raffinare la descrizione dell'impianto preso in considerazione.

Infine saranno esposti la bibliografia, l'indice delle figure e delle tabelle e la nomenclatura utilizzata.

Lo schema di impianto analizzato nel lavoro di tesi è presentato in Figura 1.11.

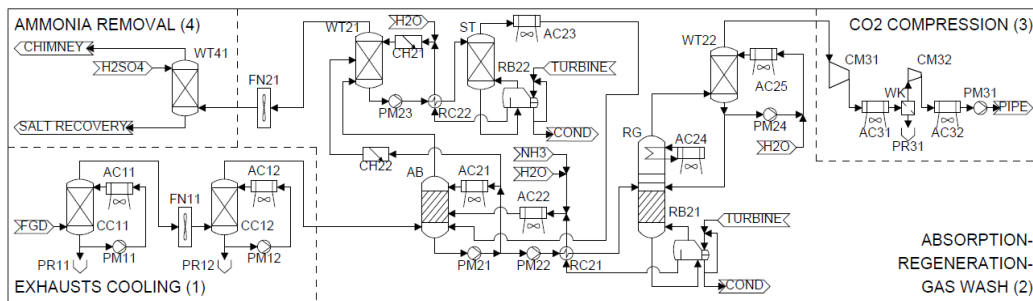


Figura 1.11. Schema di impianto analizzato nel presente lavoro di tesi.





## Capitolo 2. Validazione del modello termodinamico.

Nel presente capitolo si procede con la validazione e la verifica del corretto funzionamento del modello termodinamico utilizzato per questa di tesi. Essendo questi obiettivi comuni ad un altro lavoro di tesi svolto nella stessa sessione, il capitolo è stato svolto in collaborazione con il tesista Alessio Ciavatta.

Lo scopo di questo lavoro preliminare è quello di avere un'idea preventiva di come i risultati che andremo ad ottenere rappresenteranno la fisica reale del problema.

Il modello termodinamico utilizzato è l'Extended UNIQUAC, modello termodinamico studiato e programmato da Kaj Thomsen. Per questo modello è già stata eseguita un'accurata validazione riportata nel articolo [5] dove si confrontano i valori estratti dal modello con oltre 5200 dati sperimentali. Questo sarebbe più che sufficiente a garantire buoni risultati anche nelle simulazioni, il problema è che il modello termodinamico è stato validato nella sua versione in Fortran. Dalla versione Fortran si è passati alla sua versione su Aspen Plus, programma molto adatto per la simulazione di impianti utilizzato per le simulazioni in questo lavoro di tesi. Nella trascrizione in Aspen il modello ha dovuto subire delle leggere variazioni per ragioni di compatibilità e potrebbe a lato pratico avere cambiato sensibilmente il suo comportamento dando risultati meno attendibili.

Si procede quindi in primis con il confronto diretto tra la versione Fortran e la versione Aspen del modello per avere subito un'idea del peso della trascrizione sui risultati con un processo di verifica. Inseguito si continua con una raccolta di dati sperimentali provenienti da diversi autori in modo da poter confrontare valori misurati con tecniche e metodologie diverse direttamente con quelli restituiti dalla versione Aspen Plus dell'Extended-Uniquac.

### 2.1. Descrizione del problema fisico-chimico

Il sistema termodinamico preso in considerazione sarà la miscela ternaria H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> (acqua, anidride carbonica e ammoniaca). I casi più importanti da

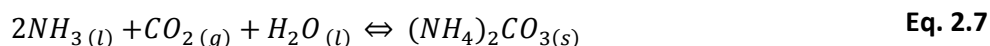
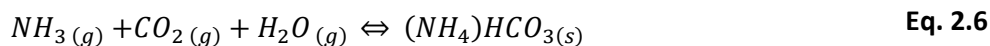
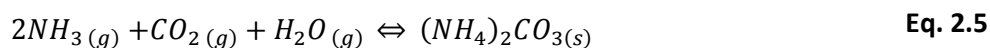
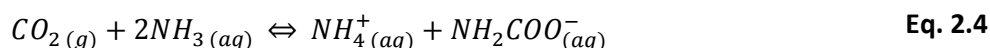
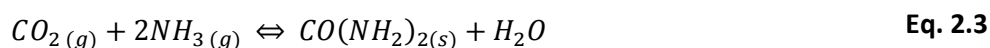
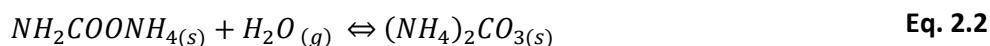
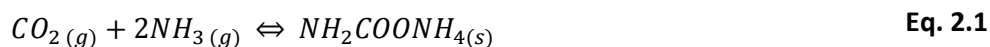
analizzare sono senza dubbio quelli relativi agli equilibri liquido vapore dove si va a vedere la volatilità delle varie fasi. Altri casi importanti riguardano la speciazione nella fase liquida. In acqua infatti avvengono una serie di reazioni grazie alle quali sfruttando la basicità dell'ammoniaca si riesce ad avere buoni risultati di cattura della CO<sub>2</sub>, che essendo un anidride, ha un comportamento debolmente acido. Solo quindi grazie ad una corretta predizione della speciazione nella fase liquida sarà possibile prevedere le interazioni elettrolitiche di breve e lungo raggio che tratterranno in fase liquida le varie specie predicendo di conseguenza le varie molalità.

Prendendo in considerazione i dati dagli equilibri VLE<sup>4</sup> (vapor-liquid equilibrium) è possibile notare come a molalità fissata di NH<sub>3</sub> e all'aumentare della molalità di CO<sub>2</sub>, la volatilità dell'ammoniaca cala. Questo succede poiché in fase liquida avvengono una serie di reazioni che aumentano la solubilità dell'ammoniaca in fase liquida andando a formare dei legami con la CO<sub>2</sub> e gli ioni che derivano da questo composto.

Le reazioni chimiche che descrivono il sistema ternario nell'ottica di cattura della CO<sub>2</sub> sono riportate nell'articolo di Bai e Yeh [6]. La totalità delle reazioni che avvengono in soluzione acquosa sono:

---

<sup>4</sup> Vapor Liquid Equilibrium



L'ammonio carbammato ( $NH_2COONH_4$ ) si forma dalla reazione Eq. 2.1 in condizioni secche a pressione e temperatura ambiente. Essendo molto solubile in acqua, se la reazione avviene in aria umida si ottiene  $(NH_4)_2CO_3$  secondo la reazione Eq. 2.2. Se ci si porta in presenza di temperature sopra i  $140^\circ C$  ed elevata pressione avviene invece la reazione Eq. 2.3 che ha come prodotti urea e acqua. Le reazioni dalla Eq. 2.4 alla Eq. 2.8 sono invece reazioni che avvengono in condizioni ambiente.

La formazione degli ioni  $NH_4^+$  e  $NH_2COO^-$  (Eq. 2.4) è una reazione irreversibile. Al contrario le reazioni che portano carbonato d'ammonio ( $(NH_4)_2CO_3$ ) e bicarbonato d'ammonio ( $(NH_4)HCO_3$ ), (Eq. 2.5 – Eq. 2.8), sono reversibili. Queste reazioni sono spostate verso destra a temperatura ambiente, mentre si spostano verso sinistra verso i  $(30-60)^\circ C$ .

I sali che si formano in queste reazioni sono l'ammonio carbammato e il bicarbonato d'ammonio che si presentano entrambi sotto forma cristallina in soluzione acquosa qualora si trovassero in concentrazione maggiore alla loro massima solubilità.

Nell'ottica della cattura della CO<sub>2</sub> la reazione più promettente sembrerebbe la Eq. 2.1 poiché avviene in condizioni secche e con elevate conversioni. Il problema a riguardo è dato dal limite di esplosività della reazione quando la percentuale di CO<sub>2</sub> supera i 15-28% v/v, limite che viene spesso superato se si prendono in considerazione i fumi di una centrale USC a carbone con alto rendimento. Per questo motivo si sceglie una cattura per assorbimento tramite una soluzione acquosa di ammoniacca in modo da avere reazioni più controllate non esplosive e allo stesso tempo grandi superfici di contatto.

Vedendo le reazioni del sistema si nota subito come in presenza di anidride carbonica l'ammoniaca reagisca dando sali o ioni che passano in fase acquosa riducendone quindi la sua tensione di vapore parziale. Questa tendenza è ovviamente marcata anche dai dati sperimentali.

Per quanto riguarda invece la pressione parziale di CO<sub>2</sub> essa cresce con l'aumentare della molalità della CO<sub>2</sub> stessa. L'andamento prevede una concavità verso l'alto poiché all'inizio le fughe in fase vapore sono poche poiché molta viene trattenuta in soluzione in virtù delle reazioni precedentemente esposte. In seguito, quando la soluzione si porta a saturazione e le reazioni all'equilibrio, si ha una crescita veloce della pressione parziale di CO<sub>2</sub> con l'aumentare della molalità poiché tutta l'anidride carbonica aggiunta va in fase vapore non potendo più essere trattenuta in fase liquida.

In fine come detto in precedenza le reazioni si spostano verso sinistra all'aumentare della temperatura quindi la pressione totale della fase vapore sarà crescente al crescere della temperatura favorendo quindi la cattura dell'anidride carbonica al diminuire della temperatura.

La sedimentazione dei sali invece aumenta al diminuire della temperatura e all'aumentare della pressione anche se per gli intervalli operativi in cui opererà l'impianto studiato saremo sempre lontani dalla loro formazione.

Ora si procede prima con il confronto tra i valori restituiti dalla versione originale in Fortran con quelli della versione implementata in Aspen Plus e in seguito con il confronto tra i dati sperimentali e quelli numerici dividendo la validazione tra i diversi autori che hanno raccolto i dati sperimentali.

## 2.2. Verifica tra i valori implementati in Fortran e i valori implementati in Aspen Plus

La verifica è stata svolta confrontando per un certo numero di casi studio i risultati degli equilibri vapore-liquido-solido dati sia dall'implementazione in Fortran (implementazione validata già accuratamente con i dati sperimentali) e l'implementazione in Aspen.

I casi sono stati scelti con la seguente logica:

- Cinque casi per la verifica nelle condizioni di lavaggio
- Cinque casi per la verifica nelle condizioni di assorbimento
- Tre casi per la verifica nelle condizioni dei primi piatti del rigeneratore
- Tre casi per la verifica nelle condizioni degli ultimi piatti del rigeneratore

Ogni test è definito da:

- Molalità di  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  [moli per chilogrammo d'acqua]
- Pressione [bar]
- Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]

L'implementazione Aspen ha inoltre tre settaggi per le reazioni che vanno scelte in base alla temperatura a cui avviene la trasformazione.

Si sceglie:

- REAC 350 calibrato fino a 350K (77 $^{\circ}\text{C}$ )
- REAC 400 calibrato fino a 400K (127 $^{\circ}\text{C}$ )
- REAC 500 calibrato fino a 500K (227 $^{\circ}\text{C}$ )

Per ogni caso studio sono state valutate le seguenti grandezze:

- Speciazione in fase liquida  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3(\text{aq})$ ,  $\text{CO}_2(\text{aq})$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{NH}_2\text{COO}^-$  [moli per ogni specie]
- Concentrazione di  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$  in fase vapore [moli per ogni specie]
- Precipitazione di sali [moli]
- Entalpia [kJ] e entropia [kJ/K] per la fase liquida
- Entalpia [kJ], entropia [kJ/K], calore specifico [kJ], fattore di comprimibilità [-], densità [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] e pressione di bolla [bar] per la fase vapore
- Entalpia [kJ] ed entropia [kJ/K] per la fase solida

Le discrepanze sono state valutate con l'errore relativo tra i due valori per ognuna delle grandezze misurate.

Nella Tabella 2.1 riportata sono presenti tutti i casi analizzati dove per ogni caso sono presenti quattro righe: la prima con i valori dell'implementazione in Fortran, la seconda con quelli dell'implementazione Aspen, la terza con gli errori assoluto e la quarta con gli errori relativi. Per quanto riguarda gli errori relativi sono state selezionate in rosso le celle per le quali i valori sono maggiori o uguali all'1%. Al di sotto di tale soglia possiamo dire infatti che le differenze di risultati possono essere trascurate.

**Tabella 2.1. Tabele dove si riportano i casi analizzati. In rosso sono evidenziati i valori aventi errore relativo maggiore all'1%.**

	Input							Output		Liquid phase 1														
	H2O	NH3	CO2	K2CO3	pressure, bar	Temperature °C	Mol of each component																	
							H2O			NH3(aq)	CO2(aq)	K+	NH4+	H+	OH-	CO3--	HCO3-	NH2COO-						
Wash 1	55,5083	0,5	0,2	2	1	5	55,5618896	0,237216	1,06877E-07	4	0,0088295	8,47574E-13	0,000363122	1,8084665	0,137579	0,253953125								
REAC 350							Asp prop	55,5618896	0,237216	1,07E-07	4	0,0088295	8,48E-13	0,00036307	1,808466	0,137579	0,2539542							
							err abs	-4,0007E-07	1,03E-06	-1,27232E-11	0	9,72E-08	2,35092E-17	5,17651E-08	5,323E-07	1,04E-06	-1,0751E-06							
							err rel [%]	-7,2E-07	4,3E-04	-1,2E-02	0,0E+00	1,1E-03	2,8E-03	1,4E-02	2,9E-05	7,5E-04	-4,2E-04							
Wash 2	55,5083	0,5	0,2	2	1	20	55,5908856	0,213069	1,24252E-07	4	0,0035986	1,59757E-12	0,00074619	1,8028525	0,113815	0,28332133								
REAC 350							Asp prop	55,5908856	0,213066	1,24E-07	4	0,0036031	1,60E-12	0,000748245	1,802855	0,113814	0,283309							
							err abs	5,55726E-06	3,28E-06	1,66446E-10	0	-4,52E-06	-2,03069E-15	-4,52E-06	-2,47E-06	1,22E-06	1,23315E-06							
							err rel [%]	1,0E-05	1,5E-03	1,3E-01	0,0E+00	-1,3E-01	-1,3E-01	-2,8E-01	-1,4E-04	1,1E-03	4,4E-04							
Wash 3	55,5083	0,5	0,2	2	1	40	55,63914105	0,16618	1,03702E-07	4	0,0008836	2,68157E-12	0,002095047	1,7987886	0,068275	0,3296504								
REAC 350							Asp prop	55,63914	0,166179	1,04E-07	4	0,0008836	2,68E-12	0,00209512	1,798789	0,068274	0,329372							
							err abs	1,05125E-06	7,25E-07	-2,77423E-12	0	-5,73E-08	-1,31206E-16	-7,31912E-08	-3,72E-07	6,64E-07	-6,9556E-07							
							err rel [%]	1,9E-06	4,4E-04	-2,7E-03	0,0E+00	-6,5E-03	-4,9E-03	-3,5E-03	-2,1E-05	9,7E-04	-2,1E-04							
Wash 4	55,5083	1	0,2	2	1	5	55,63113803	0,664702	2,25561E-08	4	0,0117464	4,05507E-13	0,000713247	1,8110332	0,065415	0,323551766								
REAC 350							Asp prop	55,63114	0,664701	2,26E-08	4	0,0117463	4,06E-13	0,000713148	1,811033	0,065414	0,323526							
							err abs	-1,96809E-06	6,9E-07	-2,55404E-12	0	1,442E-07	7,33494E-18	8,97904E-08	2,2E-07	8,914E-07	-8,3378E-07							
							err rel [%]	-3,5E-06	1,0E-04	-1,1E-02	0,0E+00	1,2E-03	1,8E-03	1,4E-02	1,2E-05	1,4E-03	-2,6E-04							
Wash 5	55,5083	1	0,2	2	1	20	55,65445389	0,647563	2,16546E-08	4	0,0047139	7,00631E-13	0,00156889	1,803145	0,049132	0,34773263								
REAC 350							Asp prop	55,65445	0,647558	2,16E-08	4	0,0047198	7,02E-13	0,00157322	1,803147	0,049131	0,347724							
							err abs	3,88538E-06	5,07E-06	2,91993E-11	0	-5,94E-06	-8,78669E-16	-4,33024E-06	-2E-06	8,14E-07	8,63382E-07							
							err rel [%]	7,0E-06	7,8E-04	1,3E-01	0,0E+00	-1,3E-01	-1,3E-01	-2,8E-01	-1,1E-04	1,7E-03	2,5E-04							
ABS 1	55,5083	4	2	2	1	20	55,22183983	1,036751	5,14638E-05	4	1,2497583	1,58231E-10	2,30054E-06	1,2498074	0,13665	1,71349178								
REAC 350							Asp prop	55,22177	1,036436	5,13E-05	4	1,250146	1,58E-10	2,31E-06	1,25E+00	1,036336	1,713418							
							err abs	6,98308E-05	0,000315	1,24109E-07	0	-0,000388	-5,88784E-14	-8,22502E-09	-0,000388	0,000314	7,31776E-05							
							err rel [%]	1,3E-04	3,0E-02	2,4E-01	0,0E+00	-3,1E-02	-3,7E-02	-3,6E-01	-3,1E-02	3,0E-02	4,3E-03							
ABS 2	55,5083	6	2	2	1	20	55,53421312	2,534784	8,72741E-06	4	1,4393073	7,12805E-11	4,24811E-06	1,4393117	0,53477	2,025909151								
REAC 350							Asp prop	55,53411	2,534498	8,70E-06	4	1,439696	7,13E-11	4,26E-06	1,4397	0,534485	2,025805							
							err abs	0,00010312	0,000286	2,48112E-08	0	-0,000389	-1,25265E-14	-1,60267E-08	-0,000388	0,000285	0,000104151							
							err rel [%]	1,9E-04	1,1E-02	2,8E-01	0,0E+00	-2,7E-02	-1,8E-02	-3,8E-01	-2,7E-02	5,3E-02	5,1E-03							
ABS 3	55,5083	6	3	2	1	20	54,76596238	1,234789	7,14956E-05	4	2,5076192	2,34673E-10	8,19839E-07	1,5076889	1,234646	2,257592212								
REAC 350							Asp prop	54,76589	1,234371	7,13E-05	4	2,50811	2,35E-10	8,23E-07	1,508181	1,234229	2,257519							
							err abs	7,2378E-05	0,000418	1,81003E-07	0	-0,000491	-6,70504E-14	-3,0105E-09	-0,000491	0,000417	7,32123E-05							
							err rel [%]	1,3E-04	3,4E-02	2,5E-01	0,0E+00	-2,0E-02	-2,9E-02	-3,7E-01	-3,3E-02	3,4E-02	3,2E-03							
ABS 4	55,5083	6	2	2	1	40	55,49562434	2,607246	3,70941E-05	4	1,4054641	4,1308E-10	2,26626E-06	1,4054989	0,607174	1,987290022								
REAC 350							Asp prop	55,49563	2,607222	3,71E-05	4	1,405486	4,13E-10	2,27E-06	1,405521	0,60715	1,987292							
							err abs	-5,66035E-06	2,39E-05	1,90084E-09	0	-2,19E-05	-3,07975E-16	-1,96646E-10	-2,21E-05	2,4E-05	-1,9781E-04							
							err rel [%]	-1,0E-05	9,2E-04	5,1E-03	0,0E+00	-1,6E-03	-7,5E-05	-8,7E-03	-1,6E-03	3,9E-03	-1,0E-04							
ABS 5	55,5083	8	3	2	1	40	55,00917256	2,796879	5,98365E-05	4	2,7123056	6,82131E-10	7,07017E-07	1,7123658	0,78676	2,500813945								
REAC 350							Asp prop	55,00918	2,796847	5,98E-05	4	2,712335	6,82E-10	7,07E-07	1,712394	0,786728	2,500818							
							err abs	-7,43562E-06	3,24E-05	3,3466E-09	0	-2,84E-05	7,00032E-16	-6,45595E-11	-2,82E-05	3,26E-05	-4,0551E-06							
							err rel [%]	-1,4E-05	1,2E-03	5,6E-03	0,0E+00	-1,0E-03	1,0E-04	-9,1E-03	-1,6E-03	4,1E-03	-1,6E-04							
RGN top1	55,5083	6	4	2	20	60	53,453277	0,74643	0,00523482	4	3,3138463	1,34792E-08	6,16719E-08	1,3190988	2,735923	1,939724089								
REAC 350							Asp prop	53,45327	0,746772	0,00526342	4	3,313524	1,35E-08	6,15E-08	1,318788	2,736245	1,939704							
							err abs	6,99921E-06	-0,00034	-9,93813E-06	0	0,0003223	6,57594E-12	1,82798E-10	0,0003118	-0,000322	2,00891E-05							
							err rel [%]	1,3E-05	-4,6E-02	-1,9E-01	0,0E+00	9,7E-03	4,9E-02	1,4E-02	3,0E-01	2,4E-02	1,0E-03							
RGN top2	55,5083	6	4	2	20	120	53,76361586	1,526038	0,071075842	4	3,1944402	2,33712E-07	9,67943E-08	2,3213507	1,312043	1,239695805								
REAC 400							Asp prop	53,8131	1,577469	0,0647347	4,00E+00	3,138282	2,25E-07	1,05E-07	2,322506	1,254226	1,239044							
							err abs	-0,049484143	-0,05143	0,006341142	0	0,0561582	9,02639E-09	-8,69667E-09	-0,001155	0,057817	0,000651805							
							err rel [%]	-9,2E-02	-3,4E+00	8,9E+00	0,0E+00	1,8E+00	3,9E+00	-9,0E+00	-5,0E-02	4,4E+00	5,3E-02							
RGN top3	55,5083	6	4	2	40	120	53,32516597	1,123895	0,149999183	4	3,643489	3,23474E-07	4,90271E-08	2,2597201	1,897655	1,226429988								
REAC 400							Asp prop	53,42063	1,190135	0,1300677	4	3,568807	3,06E-07	5,62E-08	2,281269	1,774056	1,232213							
							err abs	-0,095464033	-0,06624	0,01931483	0	0,074682	1,72334E-08	-7,14221E-09	-0,021567	1,123599	-0,00578301							
							err rel [%]	-1,8E-01	-5,9E+00	1,3E+01	0,0E+00	2,0E+00	5,3E+00	-1,5E-01	-9,5E-01	6,5E+0								





- Per quanto riguarda la fase vapore invece si riscontrano errori maggiori dell'1% sia per la speciazione che per le grandezze termodinamiche.
- Per quanto riguarda la fase solida non si riscontra mai sedimentazione di Sali nei casi studiati confermando che le condizioni in cui opera l'impianto non prevedono la loro formazione.

Come tendenza si nota anche che in generale gli errori sono minori per i casi a basse temperature (casi di assorbimento e lavaggio) rispetto a quelli ad alte temperature (con riferimento alle condizioni operative del rigeneratore).

In virtù dei risultati ottenuti si procede ad una validazione del modello implementato in Aspen Plus. Avendo notato maggiori discrepanze di risultati nella fase vapore il confronto con i dati sperimentali si infittirà proprio su dei casi a diverse temperature di VLE trascurando invece un confronto accurato con quelli relativi la speciazione in fase liquida.

## **2.3. Confronto con i dati sperimentali valutati per casi di equilibrio liquidi vapore (VLE)**

### **2.3.1. Confronto con i dati sperimentali di Kurz, Rumpf e Maurer**

Kurz nella sua pubblicazione [7] esegue delle prove sperimentali volte ad analizzare l'equilibrio liquido-vapore di una miscela  $H_2O-CO_2-NH_3$  in un intervallo di temperature tra i 313K e i 353K, un intervallo di molalità di  $NH_3$  fino a 12mol/kg, un intervallo di molalità della  $CO_2$  fino a 10mol/kg e una pressione totale fino a 0,7MPa.

Durante l'esperienza le cariche di ammoniaca sono fatte prendendo il composto puro a più di 99,999% mentre per l'anidride carbonica la purezza è maggiore al 99,995%. Tali valori vengono ragionevolmente approssimata a purezza 100% senza un ulteriore trattamento di purificazione.

L'esperienza è stato svolto prendendo un recipiente termostato caricato con una quantità nota di acqua. In seguito viene inserita una carica nota di ammoniaca e infine gradualmente si introduce la  $CO_2$ . Grazie al termostato si porta la carica complessiva alla temperatura desiderata e si lascia evolvere il

sistema fino al suo equilibrio. A questo punto viene prelevato un piccolo campione di vapore e se ne analizza la composizione tramite cromatografia gassosa.

Per quanto riguarda la misura dei dati sperimentali si prende un'incertezza di  $\pm 0,1$  K per la temperatura e di  $\pm 0,5$  kPa per la pressione.

Confronto con i dati presi a 313K e a due differenti molalità di ammoniaca fissate a 6,3 molale e 11,8 molale, a 333K e a due differenti molalità di ammoniaca fissate a 6 molale e 11,9 molale e a 333K e a due differenti molalità di ammoniaca fissate a 6 molale e 11,9 molale:

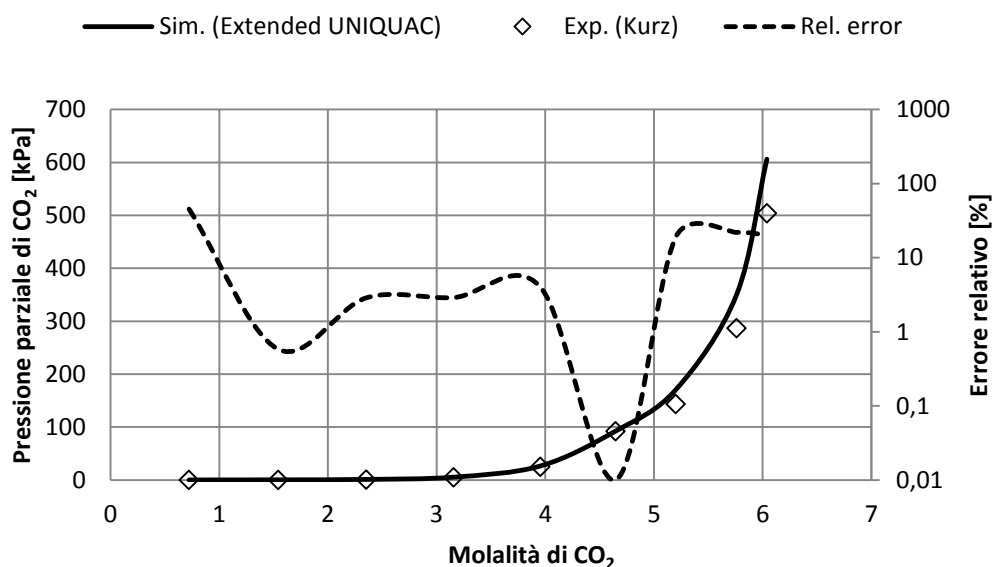


Figura 2.1. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 313K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 6,3.

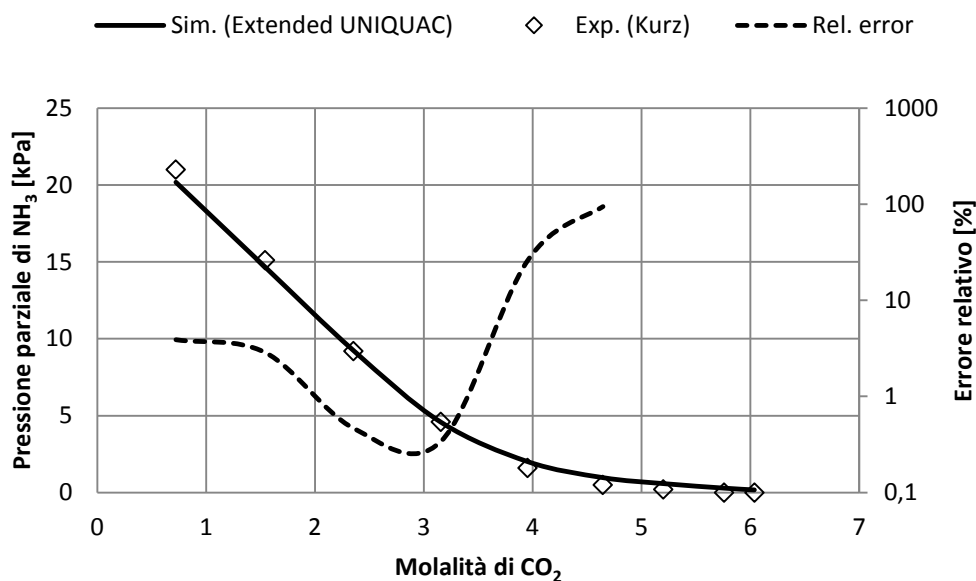


Figura 2.2. Grafico pressione parziale di NH<sub>3</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 313K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 6,3.

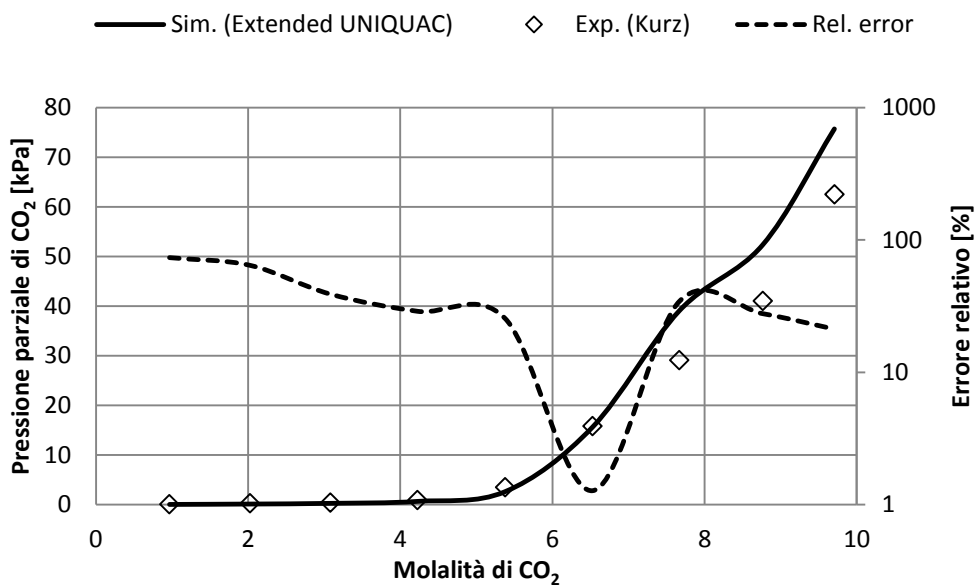


Figura 2.3. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 313K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 11,8.

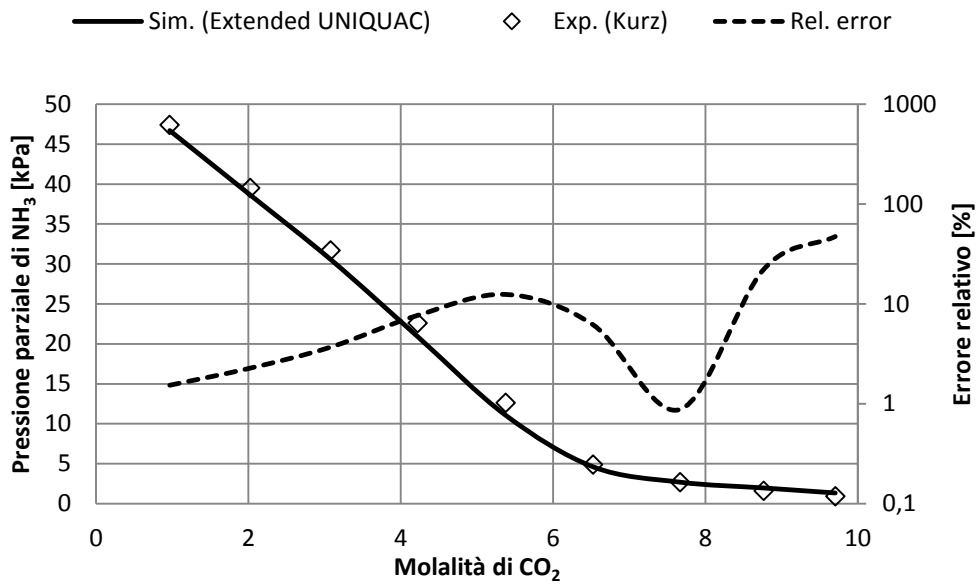


Figura 2.4. Grafico pressione parziale di NH<sub>3</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 313K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 11,8.

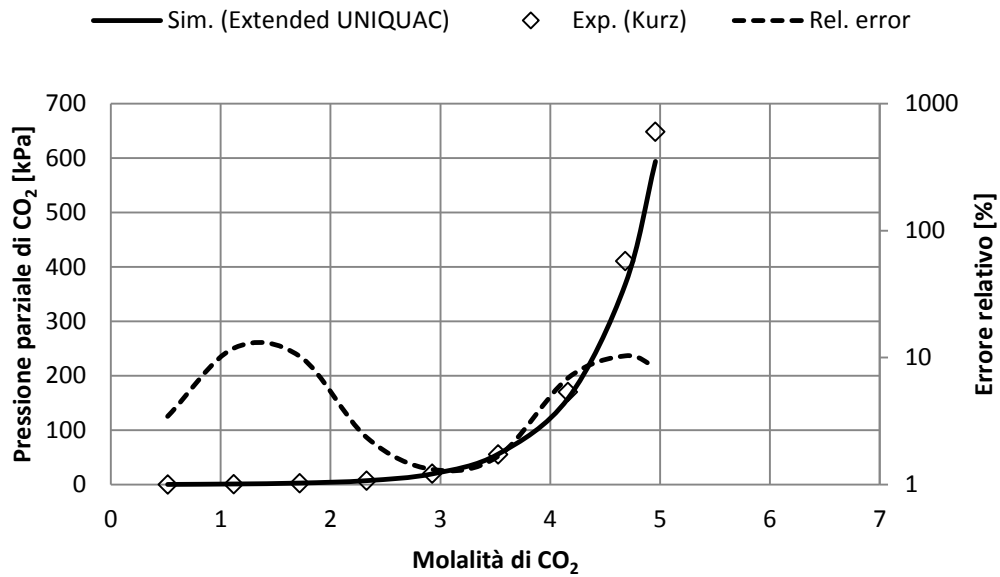


Figura 2.5. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 333K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 6,0 .

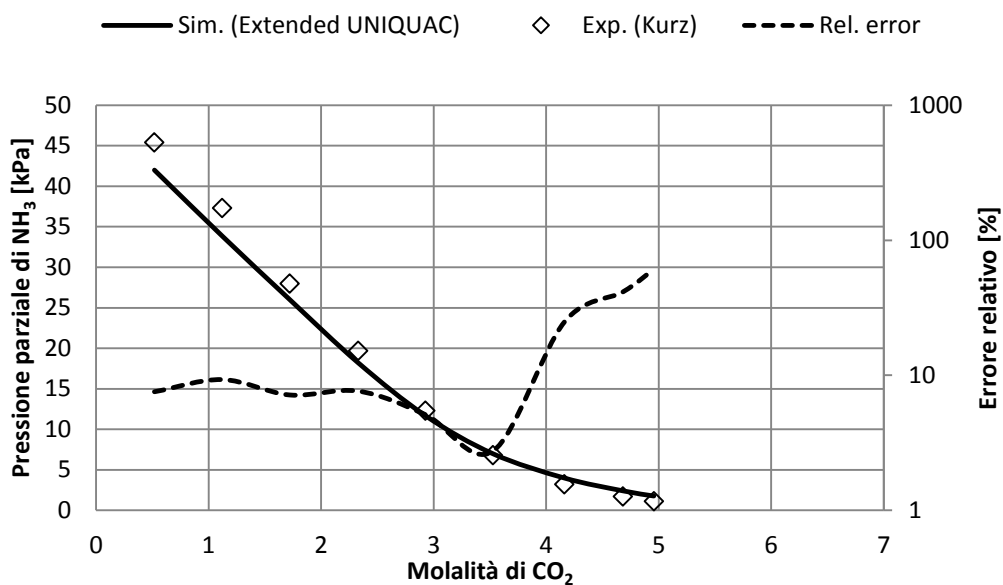


Figura 2.6. Grafico pressione parziale di NH<sub>3</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 333K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 6,0 .

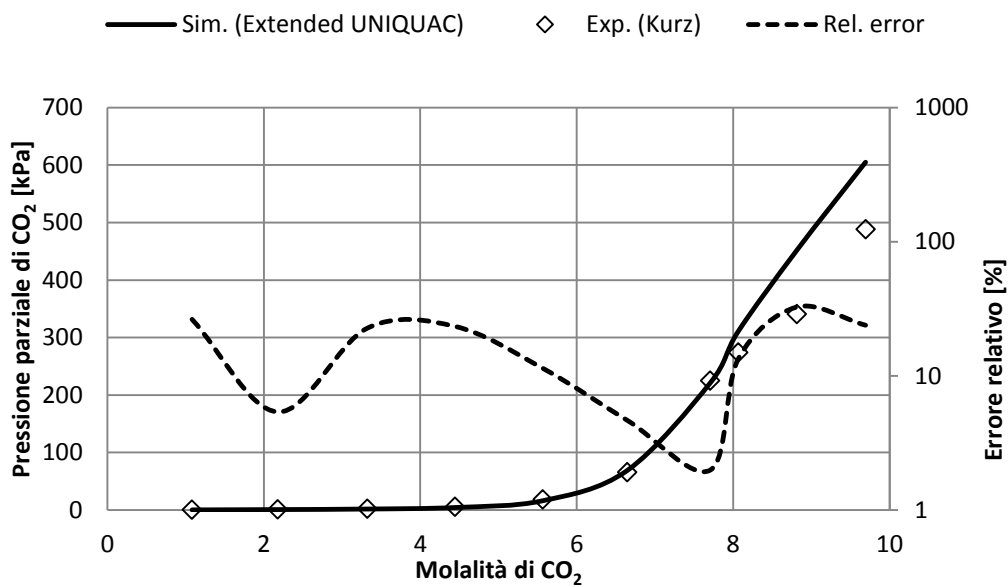


Figura 2.7. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 333K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 11,9.

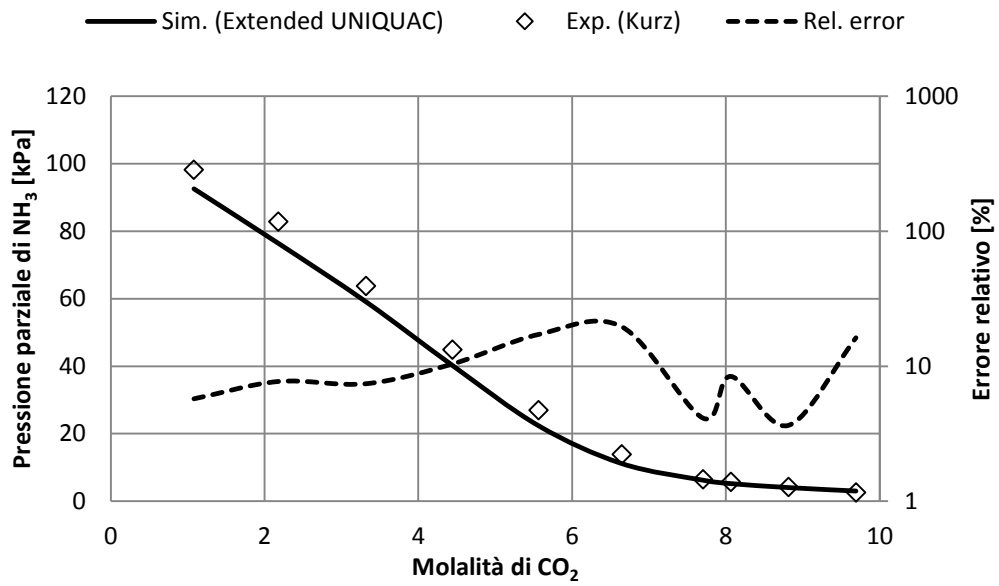


Figura 2.8. Grafico pressione parziale di NH<sub>3</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 333K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 11,9 .

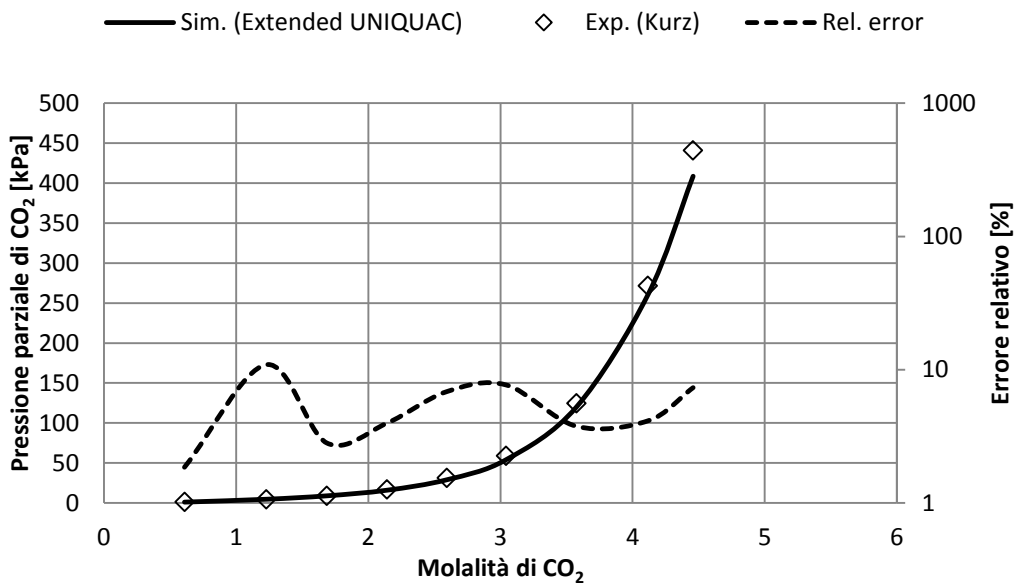


Figura 2.9. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 353K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 6,8 .

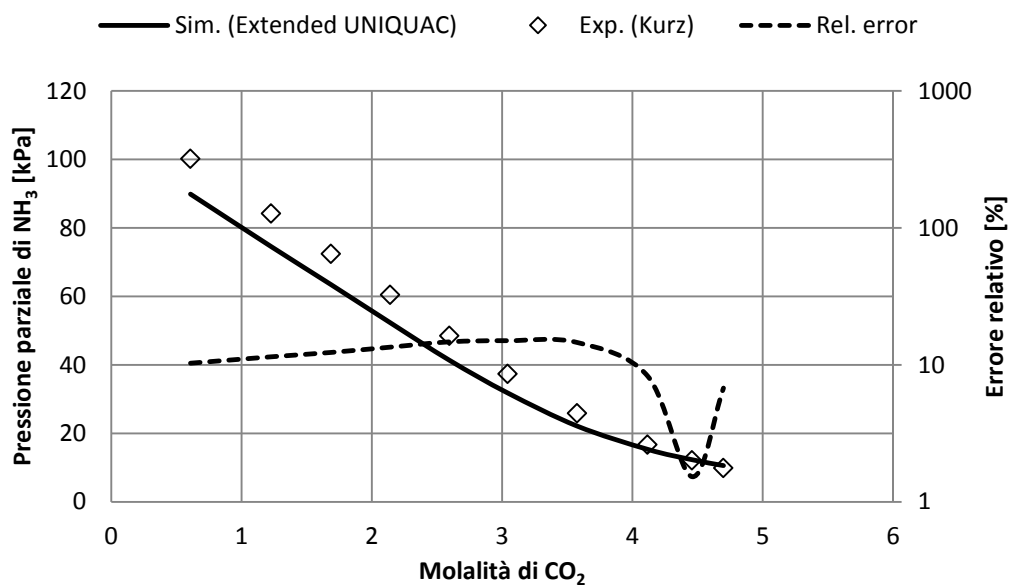


Figura 2.10. Grafico pressione parziale di NH<sub>3</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 353K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 6,8 .

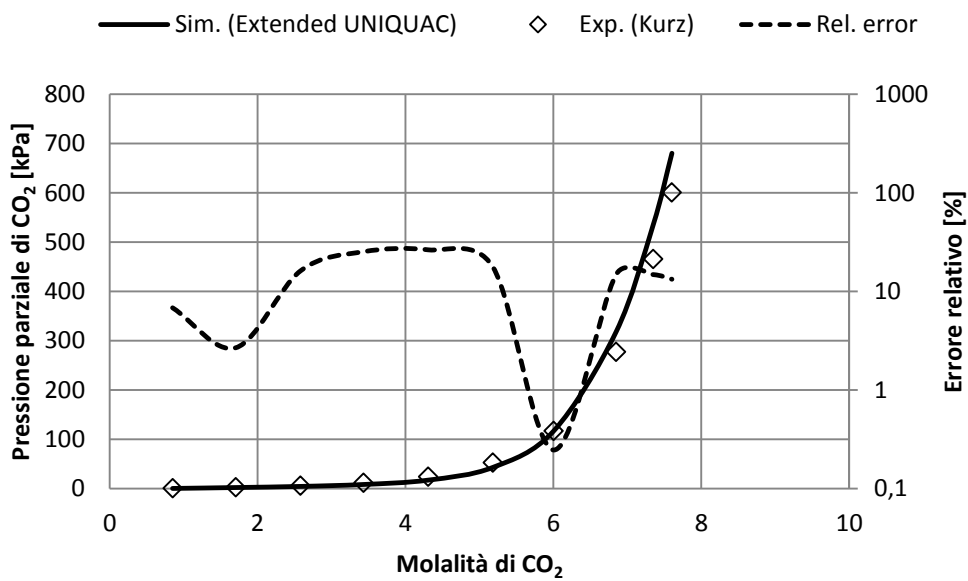


Figura 2.11. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 353K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 11,9 .

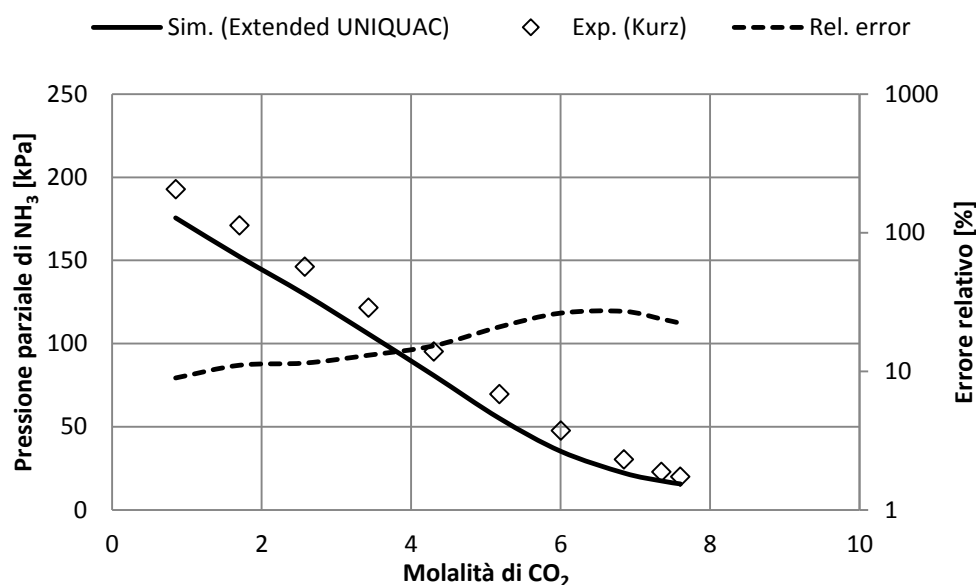


Figura 2.12. Grafico pressione parziale di NH<sub>3</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 353K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 11,9 .

Come si evince dai grafici gli andamenti rispecchiano pienamente quelli descritti nel paragrafo introduttivo.

Dai dati si nota inoltre che la pressione parziale dell'anidride carbonica resta bassa fino a che la molalità di CO<sub>2</sub> è circa il 50% di quella dell'ammoniaca e poi cresce velocemente. Questo significa che fino a molalità CO<sub>2</sub>/molalità NH<sub>3</sub> pari a circa il 50%, tutta la CO<sub>2</sub> resta in soluzione acquosa. Questo valore inoltre cresce al decrescere della temperatura e quindi, come già detto, la cattura della CO<sub>2</sub> è favorita dalle basse temperature.

Per quanto riguarda il confronto con i risultati numerici si nota che gli errori relativi sono maggiori quando più le pressioni parziali sono basse anche se in media superano di rado il 10%. Le tendenze vengono invece seguite molto bene.

### 2.3.2. Confronto con i dati sperimentali di Kawazuishi

Nell'articolo di Kawazuishi et al. [8] preso in considerazione ha lo scopo di calibrare delle costanti e validare delle relazioni semi-empiriche per la descrizione di equilibri liquido-vapore con interazioni elettrolitiche deboli nella fase volatile. Uno di questi casi è l'equilibrio ternario di nostro interesse (H<sub>2</sub>O-



CO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>) per cui ha raccolto dei dati sperimentali. Da questo articolo è interessante prendere i questi dati e confrontarli con il modello termodinamico Extended-Uniquac per scoprire se sono seguiti correttamente:

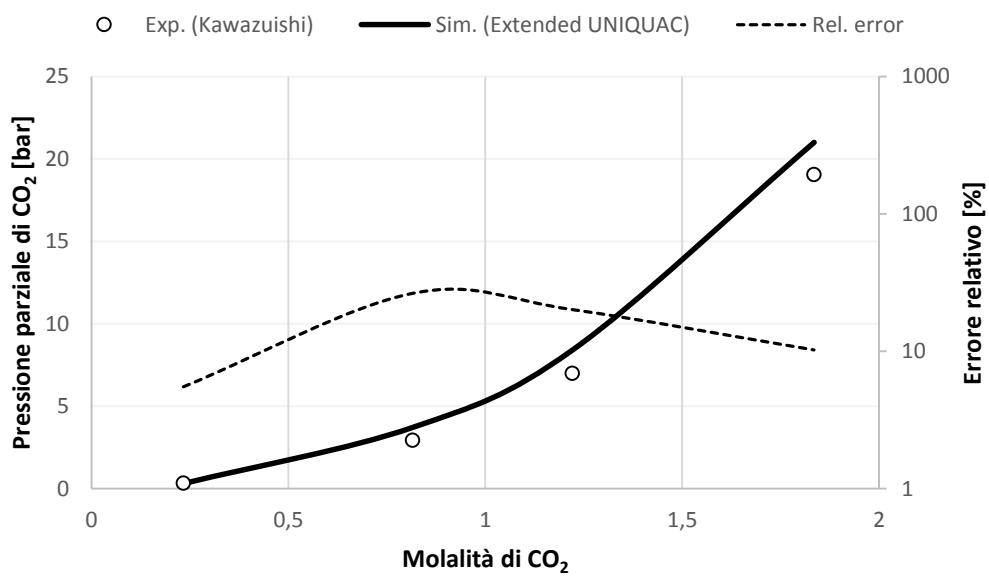


Figura 2.13. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 140°C e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 4,01 .

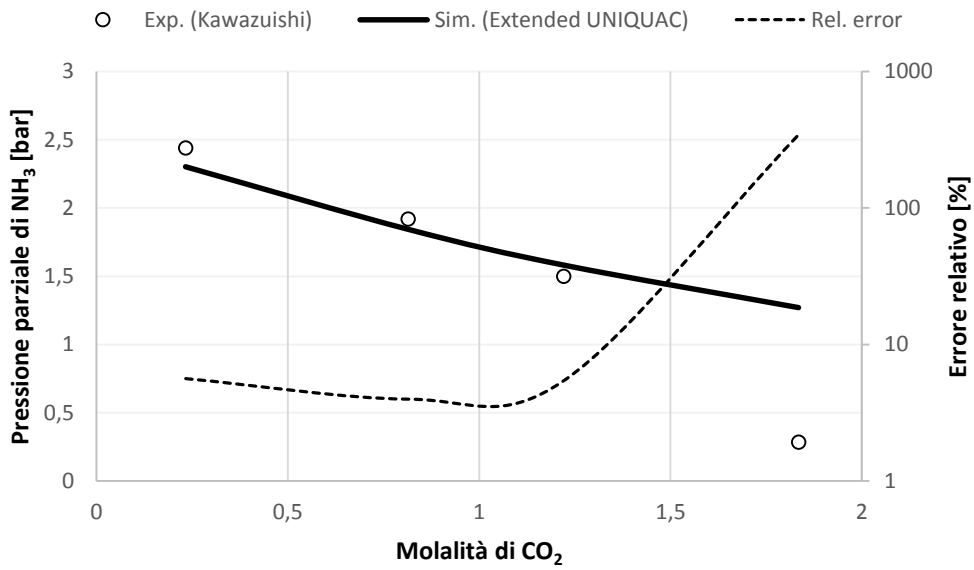


Figura 2.14. Grafico pressione parziale di NH<sub>3</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 140°C e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 4,01.

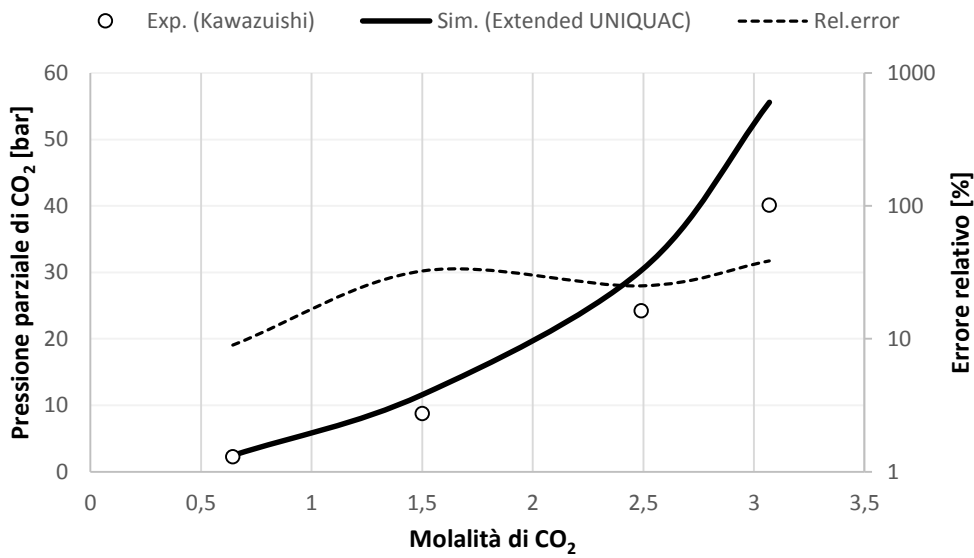
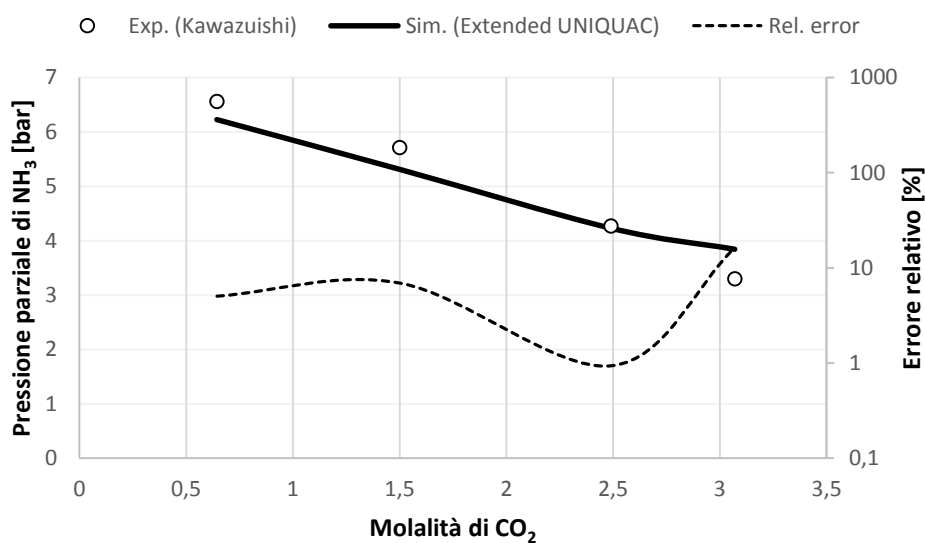


Figura 2.15. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 160°C e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 7,66 .



**Figura 2.16. Grafico pressione parziale di NH<sub>3</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 160°C e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 7,66 .**

Questi dati sono stati raccolti a temperature molto vicine a quelle massime su cui è stato validato l'Extended-Uniquac di conseguenza sarà logico aspettarsi risultati leggermente peggiori rispetto al caso precedente. Ciò nonostante le tendenze, per quanto quattro punti non riescano a cogliere bene gli andamenti sperimentali, sono rispettati e gli errori restano, salvo un caso nel secondo grafico, entro limiti ragionevoli.

### 2.3.3. Confronto con i dati sperimentali di Goppert-Maurer

Nell'articolo in considerazione di Goppert e Maurer del 1987 [9] si studia l'equilibrio chimico della miscela ternaria acqua-anidride carbonica-ammoniaca tra i 60 °C e i 120 °C con pressioni fino a circa 70 bar, a diverse molalità di NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>.

Le prove sperimentali sono effettuate in una camera sotto vuoto di acciaio inossidabile che contiene dell'acqua distillata alla temperatura desiderata. Dopo aver aggiunto una certa quantità di ammoniaca, viene inserita gradualmente l'anidride carbonica. Ad ogni step la miscela viene mescolata fino all'equilibrio e vengono misurate temperatura, pressione e volume del liquido, mentre su un campione di gas si esegue un'analisi cromatografica. Conoscendo quindi le

quantità introdotte si ricavano le molalità e il volume di gas che si calcola come differenza tra il volume totale e quello del liquido, più facilmente misurabile.

Con questa metodologia l'autore dichiara una incertezza sui risultati compresa generalmente tra il 5% e il 10%.

Il numero di prove effettuate è considerevole, nella pubblicazione sono riportati ben 559 punti di dati sperimentali. Se ne riportano quindi solo alcuni di quelli effettuati, scegliendo quelli si avvicinano alle condizioni alle quali l'impianto funzionerà.

Si presentano quindi i risultati dell'analisi.

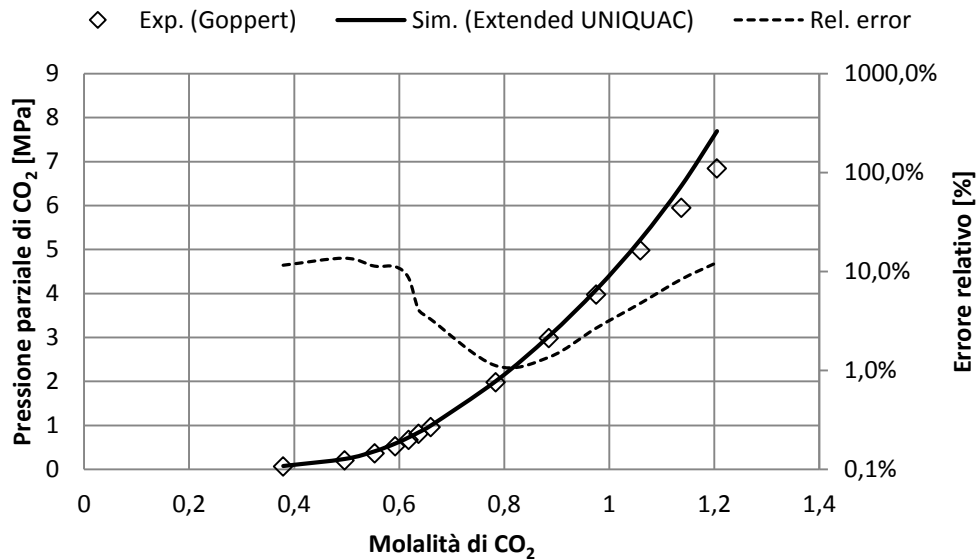


Figura 2.17. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 80°C e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 0,591.

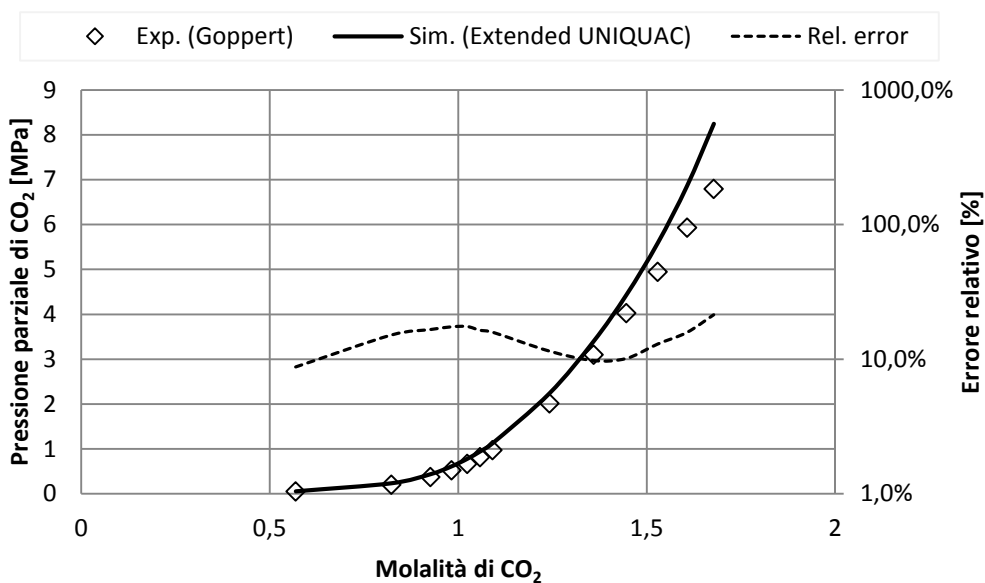


Figura 2.18. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 80°C e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 1,087.

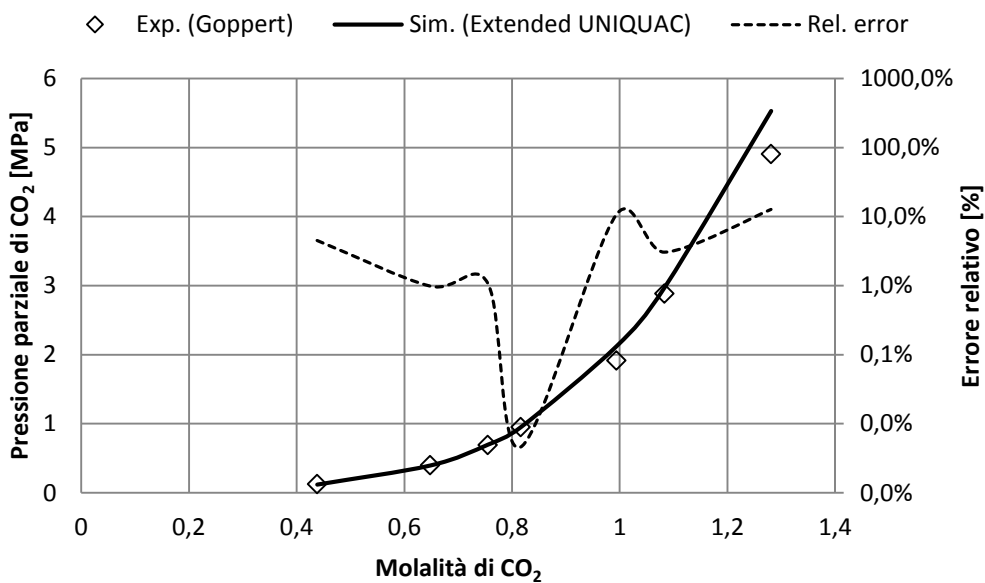


Figura 2.19. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 100°C e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 0,95.

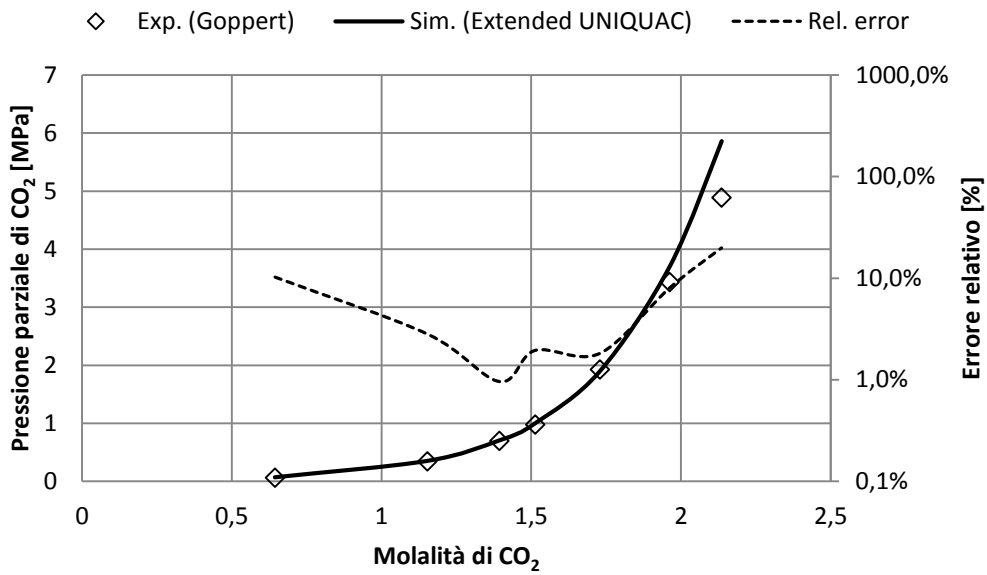


Figura 2.20. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 100°C e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 1,99.

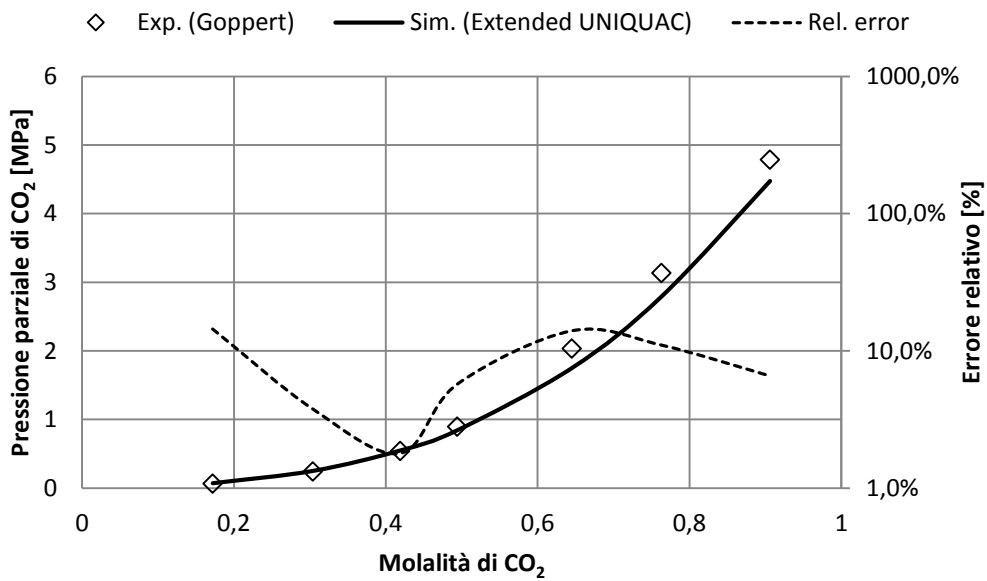


Figura 2.21. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 120°C e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 0,7.

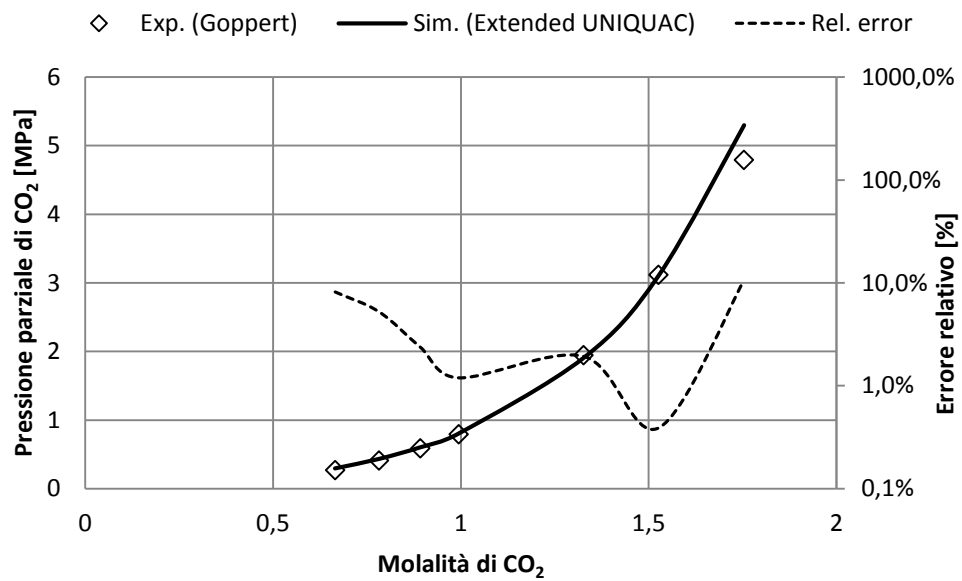


Figura 2.22. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 120°C e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 1,83.

Si riportano inoltre un caso in condizioni simili a quelle già trattati dai precedenti autori per confrontare i dati numerici con dati sperimentali provenienti da diversi esperimenti per le medesime condizioni.

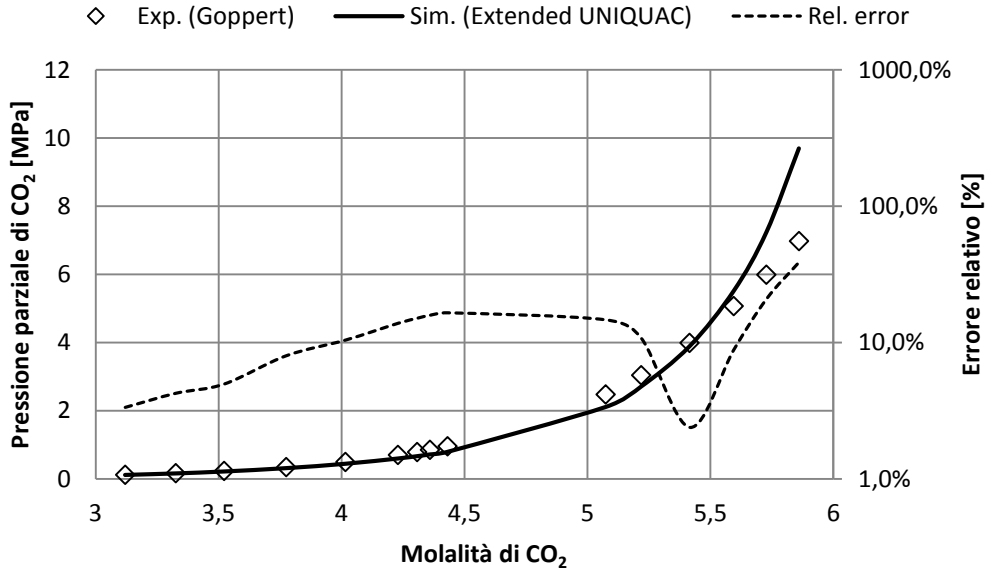


Figura 2.23. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 80°C e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 5,93.

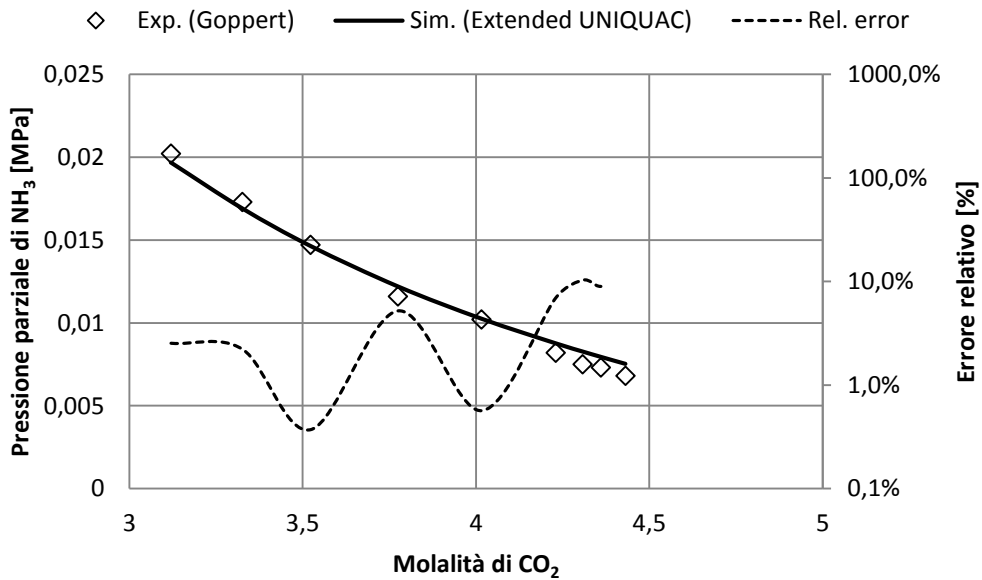


Figura 2.24. Grafico pressione parziale di NH<sub>3</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 80°C e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 5,93.



I risultati della pressione parziale della CO<sub>2</sub> interpolano quindi in modo corretto i dati sperimentali, con errori relativi dell'ordine del 10% e pertanto in linea con l'incertezza dovuta al sistema di misura.

Per quanto riguarda i risultati sulle pressioni parziali dell'ammoniaca i dati disponibili sono inferiori e più disomogenei, quindi in molti casi non è possibile tracciare una vera e propria tendenza; tuttavia dai risultati puntuali si evince una deviazione percentuale elevata ad alte molalità di CO<sub>2</sub> e per valori di pressione parziale molto bassi, come previsto dallo stesso autore dell'articolo, ma l'andamento sembra rispettato.

## **2.4. Confronto con i dati sperimentali relativi alla speciazione in fase liquida**

### **2.4.1. Confronto con i dati di Holmes**

Nel seguente paragrafo procediamo con un confronto tra dati sperimentali relativi alla speciazione in fase liquida e i valori numerici restituiti dal modello Extended-UNIQUAC implementato in Aspen.

Nell'articolo [10] di Holmes et al. Vengono riportati dei dati relativi alla molalità in fase liquida di tre diversi ioni per casi dove sono note le molalità iniziali di NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>. I risultati sono stati ottenuti analizzando i picchi dello spettro della risonanza nucleare magnetica del carbonio 13 (<sup>13</sup>C NMR).

Con questa tecnica si riesce a determinare la concentrazione degli ioni carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e carbammato (NH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>).

Nella Tabella 2.2 sono elencati i dati sperimentali relativi a 17 diverse cariche iniziali di CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> tutte prese a 25°C messi a confronto con i risultati dei medesimi casi implementati in Aspen con il modello termodinamico Extended UNIQUAC:

**Tabella 2.2. Le concentrazioni sono in moli per litro di solvente e i valori sperimentali e numerici sono stati trovati alla temperatura di 25°C**

N CASO	CARICA INIZIALE		DATI SPERIMENTALI			VALORI EXTENDED UNIQUAC			ERRORI RELATIVI		
	[NH <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	[CO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]
1	1,59	1,14	0,12	0,86	0,17	0,0956	0,8189	0,2232	20,32	4,78	31,30
2	3,17	2,27	0,23	1,6	0,44	0,2303	1,5261	0,5092	0,13	4,62	15,74
3	2,32	1,42	0,24	0,77	0,41	0,2064	0,7912	0,4213	13,99	2,76	2,75
4	0,95	0,5	0,08	0,24	0,18	0,0731	0,2865	0,1401	8,68	19,39	22,16
5	1,9	1	0,19	0,48	0,32	0,1757	0,4755	0,3483	7,51	0,93	8,86
6	0,69	0,24	0,062	0,122	0,057	0,0501	0,1126	0,0772	19,12	7,67	35,37
7	1,14	0,48	0,1	0,2	0,18	0,0923	0,2146	0,1729	7,64	7,30	3,94
8	1,37	0,6	0,14	0,24	0,22	0,1161	0,2598	0,2239	17,04	8,25	1,78
9	0,92	0,36	0,084	0,15	0,13	0,0709	0,1643	0,1246	15,55	9,56	4,13
10	2,05	0,95	0,22	0,37	0,36	0,1962	0,3745	0,3791	10,83	1,23	5,30
11	1,32	0,45	0,11	0,17	0,17	0,1013	0,1601	0,1886	7,94	5,82	10,92
12	2,18	0,91	0,23	0,32	0,36	0,2060	0,3086	0,3953	10,43	3,57	9,80
13	3,02	1,35	0,32	0,41	0,62	0,3267	0,4259	0,5973	2,09	3,87	3,67
14	4	1,67	0,39	0,39	0,9	0,4602	0,4053	0,8043	18,00	3,94	10,63
15	6,88	3,18	0,73	0,68	1,77	0,9965	0,6449	1,5384	36,51	5,16	13,08
16	6,03	2,73	0,69	0,63	1,41	0,8316	0,5796	1,3186	20,53	7,99	6,48
17	8,95	4,27	1,32	0,68	2,27	1,4061	0,7832	2,0805	6,52	15,19	8,35

Analizzando i valori degli errori assoluti si vede che restano tutti al di sotto del 37%. Questo fa pensare ad una predizione ragionevole ma non molto precisa. In realtà se si vanno a vedere le incertezze percentuali riportate nell'articolo relative ai dati sperimentali, si nota che quest'ultime si aggirano su valori che vanno dal 4% al 18% (in media circa l'11%) dimostrando che anche i dati sperimentali non sono di facile misurazione. Di fatto quindi anche gli errori

relativi risentono di queste incertezze di misurazione non potendo quindi essere interpretati in maniera così severa.

## **2.5. Considerazioni sui risultati ottenuti**

Vedendo i risultati ottenuti si nota che il modello termodinamico Extended UNIQUAC segue molto bene le tendenze dei dati sperimentali come mostrano i grafici. Per quanto riguarda gli errori relativi si nota che si mantengono per la maggior parte dei casi intorno ad un massimo del 10% che sebbene non sia un errore trascurabile rimane comunque tale da rendere i valori delle simulazioni attendibili. Per qualche caso isolato capita che l'errore sia maggiore di molto al 10% ma si può subito notare che ciò accade sempre per valori molto piccoli di pressione parziale dove quindi l'errore relativo è alto sebbene quello assoluto sia molto piccolo. Inoltre le condizioni per cui si hanno errori elevati sono molto lontane da quelle in cui opererà l'impianto.



## **Capitolo 3. Ricerca bibliografica**

Obiettivo di questo capitolo è quello di illustrare il principio di funzionamento con cui avviene la cattura in un processo acqua e ammoniaca evidenziando i vantaggi e gli svantaggi rispetto alla principale tecnologia di riferimento costituita dalla MEA. Inoltre vengono presentati alcuni lavori che sono stati svolti riguardo la tecnologia acqua e ammoniaca dando anche idea dei risultati ottenuti in passato per avere un riferimento con cui confrontare i risultati che si otterranno in questo lavoro di tesi.

### **3.1. Vantaggi e svantaggi del sistema acqua e ammoniaca**

Lo schema base di impianto con cui avviene la cattura è rappresentato in Figura 3.1. Lo schema prevede una sezione di assorbimento e una di rigenerazione della soluzione acqua e ammoniaca. Le reazioni con che avvengono nel processo sono descritte nel paragrafo 2.1 del precedente capitolo. Lo schema raffigurato in Figura 3.1 e l'analisi dei risultati che ne derivano sono tratti dall'articolo di Bai e Yeh [6] da cui sono state prese anche le informazioni relative alla chimica del problema descritta nel paragrafo 2.1.

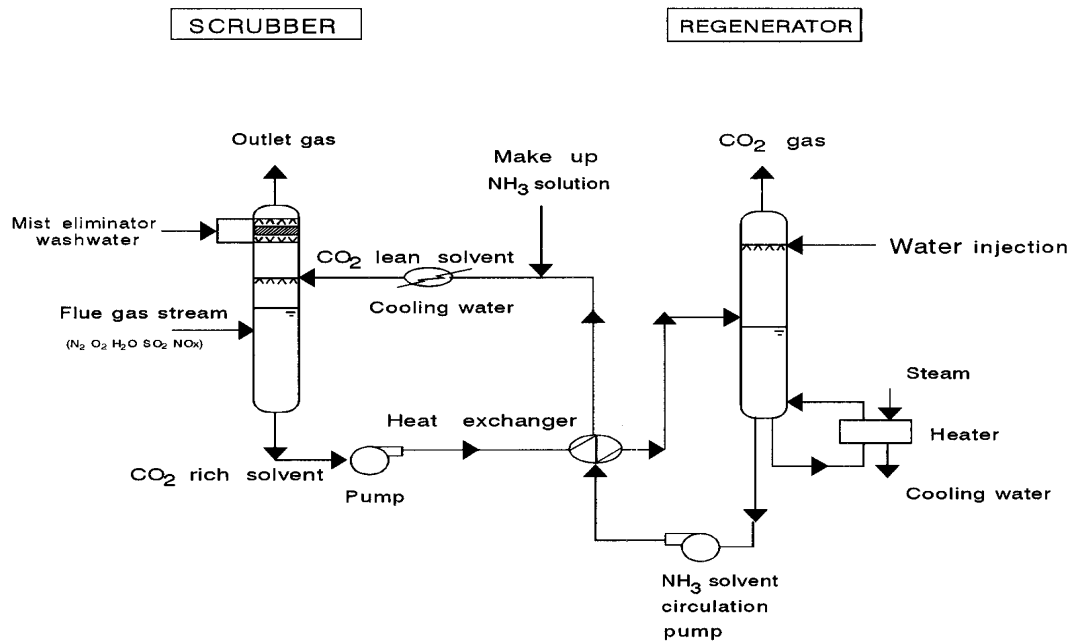


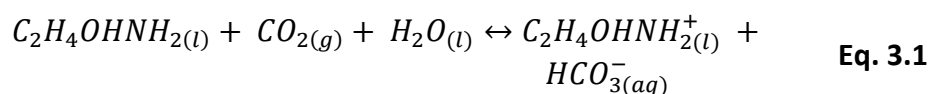
Figura 3.1. Schema di cattura presentato nell'articolo di Bai e Yeh [6].

Gli autori dell'articolo sono giunti alle seguenti conclusioni:

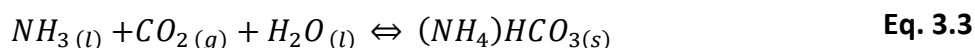
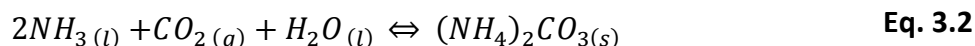
- La reazione di cattura è molto veloce;
- La capacità assorbente della soluzione NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O è elevata ed è stimata attorno a 0.9 kgCO<sub>2</sub>/ kgNH<sub>3</sub>;
- La specie solida principalmente presente durante le reazioni di assorbimento è l'ammonio bicarbonato NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>;
- I gas uscenti sia dall'assorbitore che dal rigeneratore presentano ancora tracce di ammoniaca.

Bay e Yeh [11] hanno pubblicato un confronto tra i risultati ottenuti con acqua e ammoniaca e quelli ottenuti con una soluzione di acqua e Metil Etanol Ammina (MEA), soluzione che rappresenta ad oggi la tecnologia di riferimento per la cattura post-combustione.

La reazione considerate per l'impianto con la MEA è la seguente:



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



I risultati, ottenuti nelle stesse condizioni, hanno mostrato una efficienza di rimozione massima per la soluzione a base di ammoniaca pari a circa il 99% e per la soluzione di MEA pari a circa il 94%. La capacità di assorbimento massima è stata valutata pari a 1,20 kgCO<sub>2</sub>/kgNH<sub>3</sub> mentre per la soluzione di MEA pari a 0,4 kgCO<sub>2</sub>/kgMEA rendendo minori le portate circolanti e quindi i consumi energetici per la movimentazione del solvente. Questo dovuto anche al fatto che avendo deposito di sali in particolar modo del NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> questo si sottrae dagli equilibri chimico favorendo ancor più la reazione di cattura. Tra gli altri risultati è emersa una minor entalpia di reazione per quanto riguarda la soluzione contenente NH<sub>3</sub>; questo indica che anche il processo di rigenerazione richiede una spesa energetica inferiore.

Inoltre va ricordato che al contrario della MEA l'ammoniaca non si degradata con ossigeno e gli inquinanti presenti in basse concentrazioni nei fumi di combustione (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, HCl, HF), anzi contribuisce alla loro eliminazione. L'ammoniaca per giunta non dà problemi di corrosione, non produce sostanze cancerogene come le nitrosammine prodotte dalla MEA ed ha un costo inferiore.

I problemi evidenziati in questo lavoro sono: la possibilità di incrostazioni dovute alla precipitazione del NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> e al fatto che sarebbe opportuno raffreddare i fumi dato che i risultati migliori si sono evidenziati a basse temperature, rendendo necessari anche l'utilizzo di frigoriferi, come mostrato in Figura 3.2. Ne consegue che potrebbe rendersi necessario un aumento della temperatura per poter dare ai gas un possibilità di galleggiamento in atmosfera una volta che verranno depurati dalla CO<sub>2</sub>. Inoltre le fughe di ammoniaca con i fumi sono altamente tossiche per l'ambiente e l'uomo. Questo rende necessaria un lavaggio con acqua in condizioni gelide sia dei fumi a bassa concentrazione di

anidride carbonica sia dell'anidride carbonica da stoccare in uscita dal rigeneratore aggiungendo quindi all'impianto nuove spese energetiche.

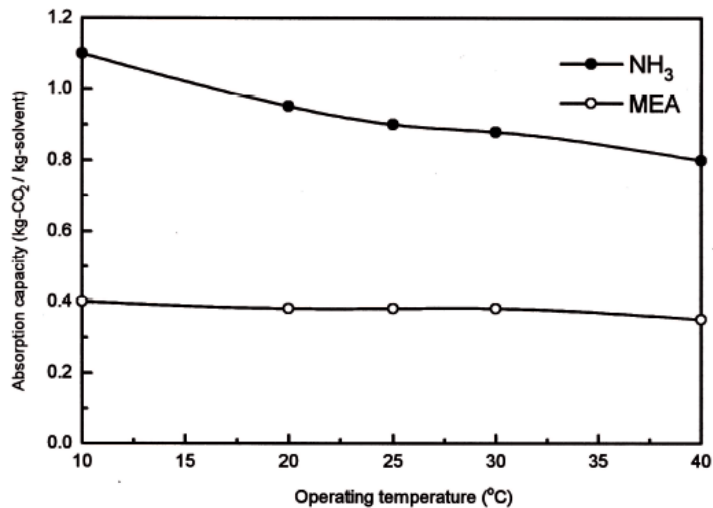


Figura 3.2. Grafico che presenta in alto la CO<sub>2</sub> catturata per kg di NH<sub>3</sub> in [kg<sub>CO2</sub> / kg<sub>NH3</sub>] mentre in basso alto la CO<sub>2</sub> catturata per kg di MEA in [kg<sub>CO2</sub> / kg<sub>NH3</sub>] [11].

## 3.2 Rassegna bibliografica sugli impianti acqua e ammoniacca

Nel seguente paragrafo si riportano brevemente alcuni lavori relativi la tecnologia di cattura con acqua e ammoniacca. Lo scopo è quello di dare una panoramica delle diverse applicazioni di questa tecnologia e un'idea dello stato dell'arte e degli studi effettuati a riguardo. Inoltre si vogliono fornire dei riferimenti con cui confrontare i risultati di questo lavoro di tesi sia per quanto riguarda i valori di rendimento che per quanto riguarda le differenze impiantistiche e operative.

### 3.1.1. Ammonia based CO<sub>2</sub> capture with Multi-pollutant control technology

La tecnologia viene presentata nella pubblicazione di Cristopher R. McLarnon e Joanna L. Duncan in un articolo del 2009, [12]. Nel lavoro citato viene presentata la logica di funzionamento dell'impianto che prevede l'utilizzo di una soluzione acqua e ammoniacca sia per la rimozione dai fumi sia degli inquinanti, ossidi di azoto e zolfo (SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>) e mercurio (Hg), che per la cattura

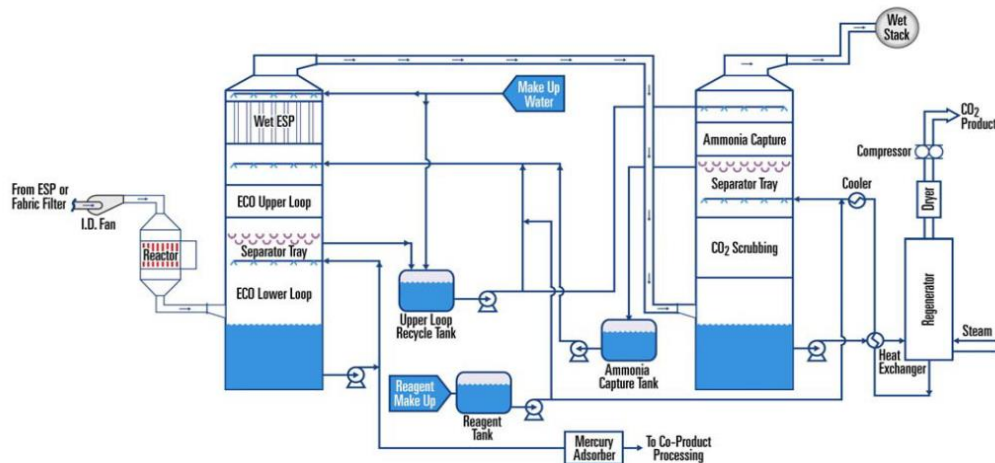


dell'anidride carbonica. L'ammoniaca viene infatti già utilizzata come reagente nell'unità di rimozione degli ossidi d'azoto nelle tecnologie tradizionali SCR<sup>5</sup>. Inoltre essendo affine ai composti acidi reagisce anche con gli SO<sub>x</sub> coniugando quindi in un solo impianto la rimozione degli inquinanti e la cattura della CO<sub>2</sub>.

In seguito viene fatto un confronto con un impianto utilizzante una soluzione acqua e MEA evidenziando i vantaggi della tecnologia acqua e ammoniaca.

I risultati sono stati ottenuti da analisi sperimentali svolte su impianti pilota applicati ad una corrente di fumi prelevati da una centrale a carbone corrispondenti alla potenza di 1 MW elettrico della centrale stessa.

In Figura 3.3 viene presentato lo schema di impianto mentre in Tabella 3.1 e Tabella 3.2 i risultati sull'impatto della tecnologia di cattura con MEA e NH<sub>3</sub> rispetto alla stessa centrale alimentata a carbone priva dell'impianto di cattura.



**Figura 3.3. Schema di impianto Ammonia based CO<sub>2</sub> capture with Multi-pollutant control tecnologia presentato nell'articolo di Christopher R. McLarnon e Joanna L. Duncan [12].**

<sup>5</sup> Selective Catalytic Reactor

**Tabella 3.1. Confronto tra risultati Ammonia based CO<sub>2</sub> capture with Multi-pollutant control technology con MEA e con NH<sub>3</sub> [12]**

	Base Plant w/o CO <sub>2</sub> Capture	MEA w/ enhanced WFGD	ECO <sub>2</sub> w/ ECO-SO <sub>2</sub>
Gross Output (MW)	463	388	449
Balance of Plant (MW)	30	30	30
CO <sub>2</sub> Capture and Compression (MW)		55	57
Net Output (MW)	434	303	362
% Loss from Base Plant	-	30%	16%

In tabella 3.1 con Gross Output si intende la potenza lorda della centrale a carbone quindi quella all'alternatore senza la detrazione della potenza assorbita dagli ausiliari. Il valore del consumo elettrico degli ausiliari è riportato sotto la voce Balance of Plant. La diminuzione della potenza lorda a causa dell'applicazione retrofit dei due impianti di cattura è solo dovuta alla potenza termica sottratta al ciclo termodinamico tramite spillamento di vapore dalla turbina di potenza. Spillando vapore la turbina elaborerà una portata minore dando quindi minor potenza all'alternatore. Sotto la voce CO<sub>2</sub> capture and compression sono invece riportate le spese energetiche aggiuntive per la compressione della anidride carbonica e gli ausiliari dell'impianto retrofit. Sottraendo alla gross power quest'ultima voce e gli ausiliari di centrale sotto la voce Balance of plant si ottiene la Net power cioè la potenza netta che la centrale offre alla rete elettrica.

**Tabella 3.2. Confronto tra risultati Ammonia based CO<sub>2</sub> capture with Multi-pollutant control technology con MEA e con NH<sub>3</sub> [12].**

	MEA <sup>1</sup>	ECO <sub>2</sub>
Sensible Heat	372	128
Reaction Energy	825	277
Stripping Steam	615	88
Total Energy	1,812	493

In Tabella 3.2 sono riportati il calore sensibile, il calore necessario per la reazione di rigenerazione del solvente e il calore di stripping. Coerentemente con le riduzioni della Gross Power riportate nella tabella precedente si vede che il calore totale richiesto dalla MEA è molto superiore rispetto a quello con l'ammoniaca.

### **3.1.2. Chilled ammonia process**

Il Chilled Ammonia Process (CAP) rappresenta la tecnologia post-combustione acqua e ammoniaca più studiata. La società che detiene i diritti di questa tecnologia è Alstom e rappresenta anche il polo aggregante attorno al quale avvengono gli studi di questi processi. La tecnologia CAP è la tecnologia da cui deriva la tecnologia Cooled ammonia process che è la tecnologia studiata in questo lavoro di tesi. L'impianto e la logica di processo sono presso che identiche, le differenze sostanziali riguardano i parametri operativi del processo come temperature, pressioni, concentrazioni del solvente ecc... . I risultati ottenuti con la tecnologia CAP sono quindi il principale riferimento di confronto.

Alcuni risultati sono forniti nella pubblicazione presentata nel GHGT 11 di G. Valenti, D. Bonalumi, P. Fosbøl, E. Macchi, K.Thomsen e D. Gatti [3].

Nel lavoro citato [3] sono presentati i risultati derivanti dalla simulazione di tre schemi di impianto eseguite con il programma commerciale Aspen Plus ed il modello termodinamico Extended UNIQUAC applicati in retrofit a una centrale a carbone USC per cui sono date nell'articolo le specifiche tecniche. Le specifiche con cui sono state effettuate sono:

- Efficienza di cattura della CO<sub>2</sub> dai fumi del 90%
- Limite di NH<sub>3</sub> nei fumi mandati al camino di 100mg<sub>NH3</sub>/Nm<sup>3</sup> (che equivalgono a poco più di 130ppm)
- Limite di NH<sub>3</sub> alla CO<sub>2</sub> a stoccaggio di 5ppm.

Gli schemi di impianto analizzati sono riportati in Figura 3.4:

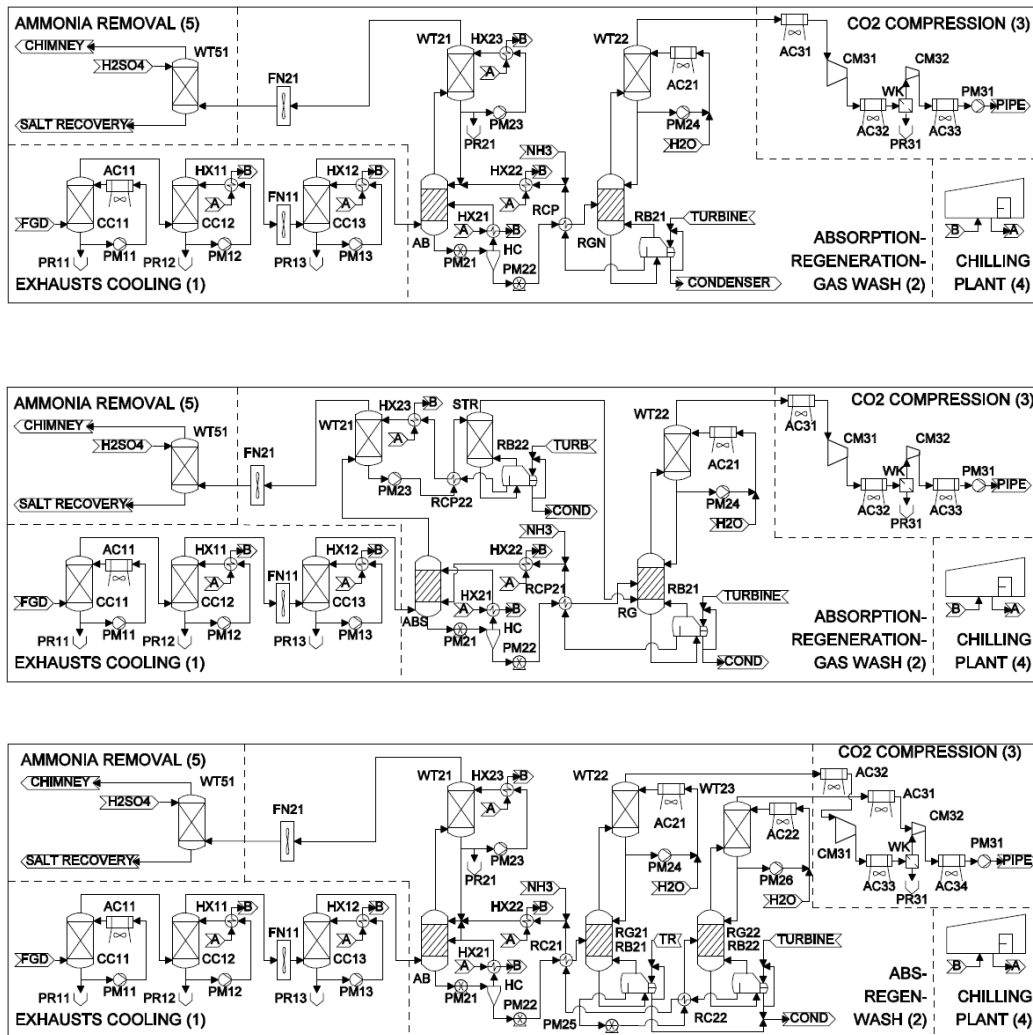


Figura 3.4. Schemi d'impianto presentati nella pubblicazione di Valenti et al. [3].

I risultati derivanti dalla simulazione di queste tre configurazioni di impianto sono riportate nel lavoro di tesi di Domenico Gatti [13] dove vengono presentate in maniera completa le peculiarità di ogni configurazione e il percorso che ha portato a ottimizzare il processo di cattura per ogni schema di impianto.

Il parametro di merito utilizzato per valutare il regime ottimo di ogni impianto e in seguito quale fosse la configurazione di impianto migliore è l'indice SPECCA. L'indice SPECCA è un indice introdotto da Campanari et al. i cui riferimenti si trovano nella pubblicazione fatta nel 2010 [14]:

---

$$SPECCA = \frac{HR - HR_{REF}}{E_{REF} - E} = \frac{3600 * \left( \frac{1}{\eta_{el}} - \frac{1}{\eta_{el,REF}} \right)}{E_{REF} - E}$$

dove con HR si intende Heat Rate cioè la quantità di energia primaria per ogni unità di energia elettrica in [MJ<sub>th</sub>/MWh<sub>el</sub>] dell'impianto con la cattura, HR<sub>REF</sub> rappresenta l'Heat Rate dell'impianto di riferimento senza cattura, E<sub>REF</sub> sono le emissioni specifiche di CO<sub>2</sub> dell'impianto senza cattura, E le emissioni dell'impianto con cattura, η<sub>el</sub> il rendimento elettrico dell'impianto con cattura mentre η<sub>el,REF</sub> è il rendimento elettrico di riferimento dell'impianto senza cattura.

Dalle simulazione svolte i risultati ottenuti sono i seguenti:

**Tabella 3.3. Risultati presentati nell'articolo di Valenti et al. [3].**

Parameter	Unit	Reference	Layout 1	Layout 2	Layout 3
Electric power loss	MW <sub>e</sub>	NA	200	185	182
Net electrical power	MW <sub>e</sub>	754	555	569	572
Net electrical efficiency, $\eta_e$	%	45.5	33.5	34.3	34.5
Capture efficiency, $\eta_{CO_2}$	%	NA	90.5	90.2	89.9
Specific CO <sub>2</sub> emission, $E$	kgCO <sub>2</sub> MWh <sub>e</sub> <sup>-1</sup>	763	98.6	99.5	101.5
Specific heat duty	MJ <sub>th</sub> kgCO <sub>2</sub> <sup>-1</sup>	NA	2.80	2.48/0.19	2.09/0.85
<i>SPECCA</i>	MJ <sub>th</sub> kgCO <sub>2</sub> <sup>-1</sup>	NA	4.3	3.9	3.8

Electric power, MW <sub>e</sub>	Layout 1	Layout 2	Layout 3	Electric power, MW <sub>e</sub>	Layout 1	Layout 2	Layout 3
<i>Exhaust chilling</i>				<i>Carbon dioxide compression</i>			
AC11	1.63	1.63	1.63	AC31	0.16	0.16	0.11
FN11	3.79	3.79	3.79	AC32	0.53	0.53	0.62
PM11	0.21	0.21	0.21	CM31	6.85	6.82	5.51
PM12	0.14	0.14	0.14	CM32	6.16	6.14	9.91
PM13	0.03	0.03	0.03	PM31	0.77	0.77	0.77
Subtotal	5.80	5.80	5.80	Subtotal	14.48	14.42	16.92
<i>Absorption-Regeneration-Wash</i>				<i>Chilling plant</i>			
AC21	0.10	0.11	0.03	HX11	7.88	7.88	7.88
AC22	0.06	0.02	0.00	HX12	0.81	0.81	0.81
AC23	0.00	0.00	0.19	HX21	53.46	49.36	54.39
AC24	0.00	0.00	0.01	HX22	26.08	26.99	29.50
PM21	1.12	0.57	1.12	HX23	3.29	1.94	1.08
PM22	4.72	2.70	2.29	Subtotal	91.52	86.98	93.65
PM23	3.81	0.97	2.26	<i>Power block</i>			
PM24	0.40	0.07	0.06	RB21	77.60	62.16	28.61
PM25	0.00	0.20	5.18	RB22	0.00	10.97	26.17
PM26	0.00	0.00	0.08	Subtotal	77.60	73.13	54.78
Subtotal	10.21	4.64	11.23	Total of electric power losses	199.61	184.98	182.38

Si nota analizzando la Tabella 3.3 che gran parte delle perdite elettriche sono date dal consumo dell'impianto frigorifero, impianto che ha il compito di portare la temperatura dei fumi uscenti dall'FGD<sup>6</sup> (unità di trattamento zolfo) e le portate di solvente in ingresso all'assorbitore e alle colonne di lavaggio fino a 7°C allo scopo di favorire le reazioni di assorbimento. E' infatti alla luce di questo

<sup>6</sup> Flue Gas Desulphurisation

risultato che si sono prese delle decisioni riguardo le condizioni operative dell'impianto analizzato nel presente lavoro di tesi.

Un altro lavoro molto interessante riguardo gli impianti di cattura acqua e ammoniaca in condizioni gelide è quello presentato da D. P. Hanak, C. Biliyok, H. Yeung e V. Vassilije nel 2014 [15]. Questo lavoro presenta dei risultati provenienti da simulazioni numeriche svolte con il programma Aspen Plus. La grande differenza tra queste simulazioni e quelle presentate nel lavoro di Valenti [3] o nel presente lavoro di tesi è l'approccio termodinamico con cui si simulano le colonne di assorbimento e rigenerazione dell'impianto. Si passa infatti da un approccio a piatti ideali a un approccio Rate-based che usa invece colonne a riempimento dove si è studiato sia il dimensionamento delle colonne che la cinetica chimica delle reazioni. Il secondo approccio utilizzato è senz'altro il più rigoroso anche se il più complesso da utilizzare dato che vi sono pochi studi riguardanti la cinetica delle reazioni implicate e quindi ne risulterà molto difficile la loro corretta modellizzazione. Nonostante ciò nell'articolo sono presentati i risultati di validazione tramite il confronto tra i risultati sperimentali presi da un impianto pilota esistente e quelli derivanti dalla simulazione. Come si può notare dai risultati riportati in Tabella 3.4 il confronto dà risultati molto buoni.

**Tabella 3.4. Confronto tra dati sperimentali tratti da un impianto pilota e quelli della simulazione in Aspen Plus, dati di Hanak et al. [15].**

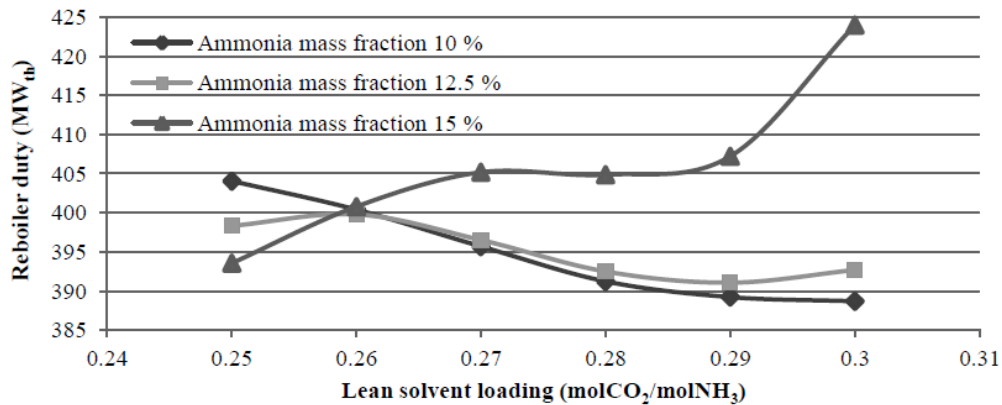
Parameter	Experiment ID 31	Simulation
CO <sub>2</sub> lean loading (molCO <sub>2</sub> /molNH <sub>3</sub> )	0.24 ± 0.01	0.24
CO <sub>2</sub> rich loading (molCO <sub>2</sub> /molNH <sub>3</sub> )	0.32 ± 0.03	0.34
CO <sub>2</sub> absorption rate (kg/h)	80 ± 2	82.3
CO <sub>2</sub> capture level (wt%)	87.7	87.0

In seguito viene effettuata un'analisi parametrica dell'impianto tenendo fissata la percentuale di cattura della anidride carbonica a 90%. Gli altri parametri fissati sono riportati in Tabella 3.5:

**Tabella 3.5. Parametri fissati per l'analisi parametrica dell'impianto presentata nell'articolo [15].**

Parameter	Value
Flue gas flow rate (kg/s)	619.4
Flue gas CO <sub>2</sub> content (wt%)	22.73
Captured CO <sub>2</sub> flow rate (kg/s)	126.7
Required lean solvent flow rate (kg/s)	2,920.6
Absorber cross sectional area requirement (m <sup>2</sup> )	294.7
Stripper cross sectional area requirement (m <sup>2</sup> )	116.7
Absorber and stripper packing height (m)	30
Absorber and stripper packing type	Mellapak 350X

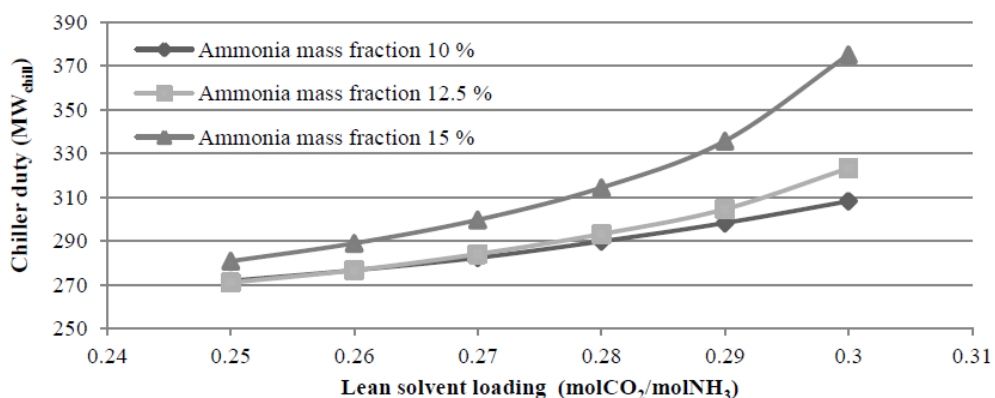
L'analisi parametrica viene effettuata facendo variare il LEAN<sup>7</sup> solvent loading in ingresso alla colonna di assorbimento. Il LEAN solvent loading è definito come il rapporto tra le moli apparenti di CO<sub>2</sub> nel LEAN e le moli apparenti di ammoniaca. I risultati sono presentati nei grafici in: Figura 3.5 e Figura 3.6.



**Figura 3.5. Grafico che descrive l'andamento del calore di rigenerazione al variare del CO<sub>2</sub> loading per tre valori diversi di concentrazione iniziale di ammoniaca nel LEAN [15].**

<sup>7</sup> LEAN = Soluzione povera di anidride carbonica entrante nella colonna di assorbimento;





**Figura 3.6. Grafico che descrive l'andamento della richiesta elettrica del frigorifero al variare del CO<sub>2</sub> loading per tre valori diversi di concentrazione iniziale di ammoniaca nel LEAN [15].**

Come si evince dai grafici la tendenza è quella di andare verso concentrazioni di ammoniaca più basse e LEAN solvent loading più bassi in modo da minimizzare sia i consumi del frigorifero che quelli di rigenerazione. Questi andamenti sono piuttosto in linea con quelli trovati attraverso la simulazione delle colonne usando i piatti ideali anche se va detto che in questo caso non si può avere la sedimentazione dei sali nell'assorbitore dato che si hanno colonne a riempimento al contrario dei risultati dell'articolo precedentemente citato [3]. I sali infatti sottraendosi agli equilibri chimici poiché in fase solida porteranno sicuramente l'impianto a LEAN solvent loading più alti per favorirne la formazione. Più in sintonia saranno invece le tendenze al variare della concentrazione iniziale di ammoniaca. In generale va detto che l'analisi parametrica presentata nell'articolo [15] è molto grezza visti i pochi parametri analizzati. Di grande spessore è invece l'approccio numerico molto più rigoroso dato che utilizza la cinetica delle reazioni applicate a colonne delle quali è stata anche studiata la geometria più adatta allo scopo. Sebbene nel presente lavoro di tesi si utilizzerà un approccio a piatti ideali per le colonne, prendendo spunto da questo articolo si potrebbe pensare di ripetere le simulazioni che verranno presentate in questa tesi con un approccio Rate-Based per avere un riscontro sulle differenze che si hanno utilizzando i due approcci differenti. Utilizzando un approccio Rate-Based inoltre si possono dare ai progettisti di un futuro impianto anche i dati relativi al dimensionamento e il numero di colonne, dati senz'altro fondamentali.

Sempre riguardo la tecnologia Chilled Ammonia è presente anche qualche impianto pilota. Il più importante di questi si trova a Mountaneer ed è descritto nel dettaglio, compresa anche la parte riguardante i siti geologici di stoccaggio, nel report del 2011 di Guy L. Cerimele [16]. Per questo impianto le specifiche sono:

- Percentuale di cattura della CO<sub>2</sub> pari a 90%
- Produzione di CO<sub>2</sub> per lo stoccaggio con purezza superiore al 99%
- Concentrazione di NH<sub>3</sub> nei fumi al camino inferiore a 10 ppm

Per l'ultimo requisito va infatti detto che gli impianti CAP necessitano di un ultimo lavaggio fumi con acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), processo che è ben descritto nel rapporto precedentemente citato [16]. Quest'ultima unità non viene presa in considerazione nella simulazione degli impianti riportati nella pubblicazione del 2013 di G. Valenti et al. [3] ed è per quello che il limite di emissione di ammoniaca nei fumi viene tenuto più alto in visione dell'ultimo abbattimento grazie al lavaggio con acido solforico.

Altri impianti pilota con tecnologia CAP sono riportati sinteticamente nell'articolo del 2011 di Jody Black, Fred Kozak e Jean-Francois Leandri [17].

## Capitolo 4. Schema d'impianto

Nel seguente capitolo si spiegano le modifiche impiantistiche effettuate all'impianto in Figura 4.1 da cui si è preso lo spunto da cui partire. In seguito si spiega il funzionamento dell'impianto, i parametri liberi che andranno poi variati al fine di trovare il regime di funzionamento ottimo e le specifiche da rispettare.

### 4.1. Modifiche impiantistiche rispetto all'impianto di riferimento

In Figura 4.1 viene riproposto l'impianto a cui ci si è ispirati mentre in Figura 4.2 l'impianto effettivamente utilizzato per le simulazioni numeriche.

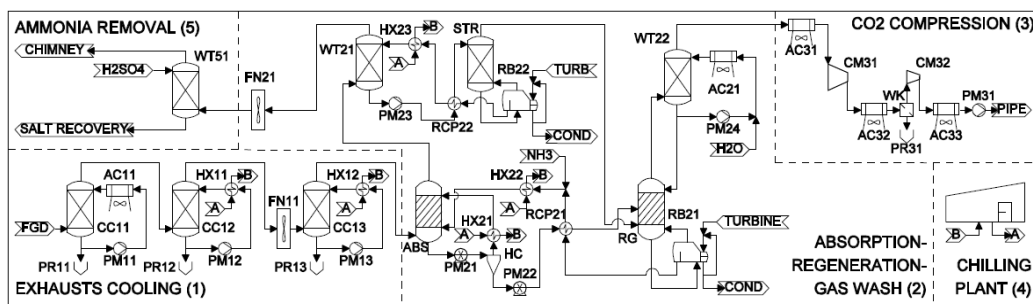


Figura 4.1. Schema di impianto a cui ci si è ispirati per la configurazione analizzata nel presente lavoro di tesi.

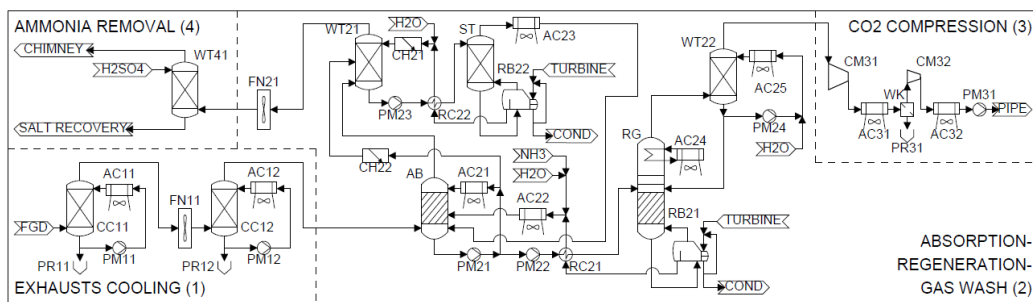


Figura 4.2. Schema di impianto analizzato nel presente lavoro di tesi.

Le modifiche portate sono:

- Portare il vapore uscente dallo stripper del lavaggio per abbassare le concentrazioni di ammoniaca in testa all'assorbitore non più al

rigeneratore della soluzione acqua e ammoniaca usata per la cattura dell'anidride carbonica bensì all'assorbitore. Questo consente di abbassare la pressione di strippaggio ad un valore di poco superiore a quello a cui avviene l'assorbimento (nella fattispecie si è scelto il valore di 1,1 bar) e non più ad un valore coerente con la pressione di rigenerazione. In questo modo si abbassa notevolmente la temperatura di strippaggio e di conseguenza la pressione a cui deve essere effettuato lo spillamento in turbina per poter fornire calore alla temperatura adeguata al suo funzionamento. In questo modo si spera di abbassare la perdita elettrica dovuta al suddetto spillamento e quindi il costo energetico dell'impianto. Di secondaria importanza, ma comunque con un vantaggio energetico, è invece la riduzione del lavoro elettrico necessario alla pompa per dare la prevalenza necessaria a raggiungere la pressione di strippaggio partendo dalla pressione di lavaggio, pressione pari a quella dei fumi. Questa soluzione è possibile dato che la composizione del vapore prevede una concentrazione di  $\text{NH}_3$  maggiore di quella di anidride carbonica e quindi può dare un contributo positivo alle reazioni di cattura.

- Aggiungere un condensatore in testa al rigeneratore. In questo modo si fanno condensare in fase liquida la maggior parte dell'acqua e dell'ammoniaca uscenti dal rigeneratore in modo da ridurre di molto il lavoro del lavaggio in testa al rigeneratore che dovrà ridurre la concentrazione dell'ammoniaca nella corrente di  $\text{CO}_2$  pronta per lo stoccaggio da valori già molto bassi e a una corrente già a temperatura più bassa riducendo sia il lavoro della pompa che dovrà movimentare l'acqua di lavaggio sia del raffreddatore ad aria che dovrà raffreddare una portata minore e con differenze di temperatura tra ingresso e uscita minori.
- Ricircolare una porzione di portata uscente dall'assorbitore all'interno della colonna di lavaggio in testa all'assorbitore stesso. Questa modifica ha lo scopo di chiudere il bilancio dell'acqua nel circuito di lavaggio. Il lavaggio infatti necessiterebbe di un reintegro d'acqua dato che parte di essa si perde con i vapori uscenti dallo stripper. Quest'acqua si trasferisce al circuito sottostante e quindi andrebbe poi spurgata in un secondo momento per evitare che si accumuli. Uno spurgo vedrebbe una portata

di acqua anidride carbonica e ammoniaca uscente dall'impianto che in quanto tossica andrebbe trattata con i relativi costi sia energetici che economici. Ridurre un eventuale spurgo ridurrebbe i costi appena citati.

- Togliere il ciclone separatore a valle dell'assorbitore. Nell'impianto in Figura 4.1 all'uscita dall'assorbitore la soluzione ricca di anidride carbonica prevede la sedimentazione di solido dovuta a una formazione di  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  oltre il suo limite di solubilità. Per poter ricircolare una frazione di questa portata in testa all'assorbitore è necessario quindi un ciclone che separi la fase solida e la mandi tutta al rigeneratore. Nell'impianto in Figura 4.2 invece le condizioni operative sono tali da non permettere la formazione di solidi evitando quindi l'aggiunta di quel componente.
- Utilizzo di air-cooler invece di scambiatori refrigerati in condizioni gelide. Escluse le portate di lavaggio in testa all'assorbitore tutti i flussi del nuovo impianto sono refrigerati tramite scambiatori ad aria e quindi portati a 20°C presa per ipotesi una temperatura ambiente di 15°C. Questa modifica ha lo scopo di ridurre di molto l'elettricità assorbita dall'impianto di refrigerazione visto che come osservato nei risultati presentati nel paragrafo 3.2 la spesa energetica del frigorifero rappresenta la principale perdita di potenza. In questo modo inoltre, si sfavoriscono le reazioni di assorbimento e si alza il limite di solubilità dell' $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  evitando la formazione di sali nella portata in uscita dall'assorbitore (portata RICH).

Per la simulazione dell'impianto si prendono i seguenti dati relativi all'impianto (dati che contengono anche le specifiche dell'impianto USC a cui è stata applicata la cattura retrofit) riportati in Tabella 4.1:

**Tabella 4.1. Riporta i valori presi per fare le simulazioni dell'impianto Cooled ammonia.**

Parameter	Unit	Value	Parameter	Unit	Value
<u>Air coolers</u>			<u>Heat exchangers</u>		
Fluid end temperature	°C	20	Minimum temperature difference	°C	5
Relative pressure drop	%	0	<u>Low pressure steam turbine</u>		
Specific electric consumption	MW <sub>e</sub> MW <sub>th</sub> <sup>-1</sup>	0.02	Inlet pressure	bar	4,5
<u>Ambient air</u>			Inlet temperature	°C	306
Temperature	°C	15	Outlet pressure	bar	0,05
<u>Chilling plant</u>			Outlet vapor title	%	93
Coefficient of performance	MW <sub>th</sub> MW <sub>e</sub> <sup>-1</sup>	5	Outlet velocity	m s <sup>-1</sup>	250
Specific electric consumption	MW <sub>e</sub> MW <sub>th</sub> <sup>-1</sup>	0.20	Generator efficiency	%	98
<u>Columns</u>			<u>Motors</u>		
Contact cooler pressure drop	bar	0,01	Electro-mechanical efficiency	%	95
Other column pressure drop	bar	0,03	<u>Pumps</u>		
<u>Compressors</u>			Hydraulic efficiency	%	85
Isentropic efficiency	%	85	<u>Reboiler</u>		
Last compressor end pressure	bar	80	Steam superheated temperature	°C	5
<u>Fans</u>			Steam subcooled temperature	°C	0
Forced fan end pressure	bar	1,06	<u>Reference power plant</u>		
Induced fan end pressure	bar	1,06	Net electric power	MW <sub>e</sub>	754
Isentropic efficiency	%	90	Net electrical efficiency, $\eta_{el,RIF}$	%	45,5
<u>Exhausts</u>			Specific CO <sub>2</sub> emission, $E_{RIF}$	kgCO <sub>2</sub> MWh <sub>e</sub> <sup>-1</sup>	763
Mass flow rate	kg s <sup>-1</sup>	782	<u>Pipeline</u>		
Pressure	bar	1.04	Delivery pressure	bar	110
Temperature	°C	50	<u>Targets</u>		
Composition:	% (vol. wet)				
CO <sub>2</sub>		13,73	Max ammonia slip	ppmv	130
Inert (Ar, N <sub>2</sub> ,O <sub>2</sub> )		76,54	Treated gas	ppmv	10
H <sub>2</sub> O		9,73	Compressed carbon dioxide	ppmv	5

## 4.2. Funzionamento impianto

In questo paragrafo si spiega il funzionamento dell'impianto in tutti i suoi componenti in modo da capire meglio il processo e poter di conseguenza comprendere meglio in seguito come interagiscono tra loro i vari parametri.

### 4.2.1. Sezione di raffreddamento fumi

La zona di raffreddamento fumi rappresentata in Figura 4.3 ha lo scopo di raffreddare i fumi provenienti dall'FGD a 50°C e saturi di acqua.

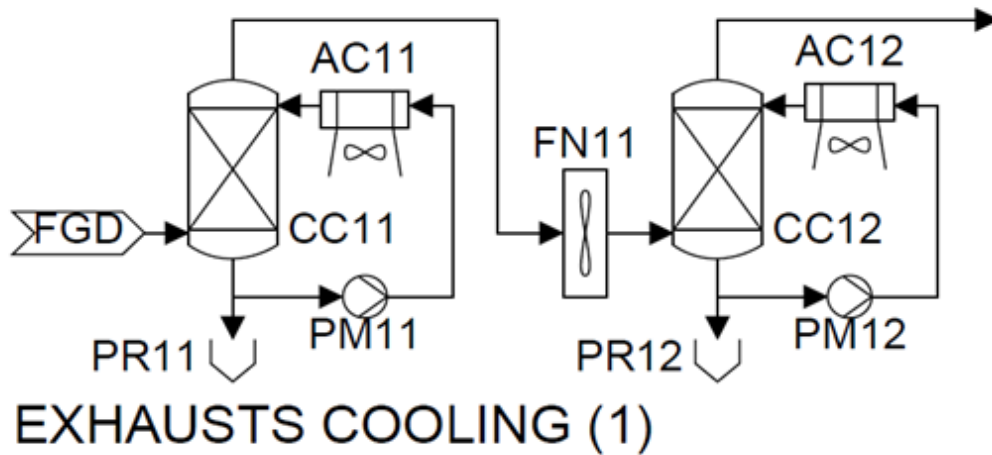


Figura 4.3. Sezione di raffreddamento fumi.

La composizione dei fumi in uscita dall'FGD, riportata in Tabella 4.2, è presa dall'articolo di G. Valenti et al. [3] in modo da poter confrontare i risultati direttamente con quelli presentati nel suo articolo.

Tabella 4.2 Composizione dei gas entranti nell'isola di assorbimento dell'anidride carbonica.

Composizione	U.d.m.	
$H_2O$	% (vol. wet)	9,73
$CO_2$	% (vol. wet)	13,73
Inerti ( $O_2, N_2, Ar$ )	% (vol. wet)	76,54
Temperatura	°C	50
Pressione	bar	1,04

Il raffreddamento avviene mediante due passaggi nei direct contact cooler (colonna CC11 e CC12 in Figura 4.3), colonne dove i fumi vengono spruzzati con acqua fredda tramite dei getti tali da formare uno spray d'acqua con tante gocce in modo da massimizzare l'area di contatto tra fumi ed acqua fredda così da massimizzare la trasmissione del calore. Le gocce a loro volta non

possono però nemmeno essere troppo piccole altrimenti si rischia che queste vengano trascinate dai fumi. Durante la simulazione si sono schematizzati i direct contact cooler come colonne a tre piatti utilizzando il componente *Radfrac* di Aspen. Non avvenendo inoltre reazioni chimiche al loro interno si è scelta per la loro simulazione il modello termodinamico RK-soave, modello più semplice rispetto all'Extended UNIQUAC in quanto non in grado di simulare bene le reazioni chimiche.

Il raffreddamento dei fumi, che già si trovavano in condizioni sature, fa condensare parte della loro carica d'acqua. Per questo è necessaria una portata di spurgo prima della condensa (PR11 e PR12 in Figura 4.3). In seguito l'acqua spruzzata sui fumi, che si sarà scaldata, viene ripompata in testa alla colonna (tramite le pompe PM11 e PM12 in Figura 4.3) e raffreddata da un air-cooler. Le pompe hanno solo lo scopo di vincere le perdite di carico. Tra i due direct contact cooler è presente un ventilatore in che ha lo scopo di dare ai fumi la prevalenza necessaria per permettergli il passaggio attraverso le colonne dell'impianto. Inoltre posto in quella posizione il ventilatore ha lo scopo di tenere le colonne in leggera pressione dato che la loro struttura risulta molto fragile se si trovassero in depressione.

In Tabella 4.3 si riportano i valori delle prevalenze imposte al ventilatore e alle pompe per vincere le perdite di carico. Bisogna considerare che l'acqua, dovendo nebulizzare per aumentare le superfici di contatto coi fumi, dovrà attraversare degli ugelli con le relative perdite di carico. Vengono inoltre riportate le temperature di uscita dei fumi dal primo e dal secondo direct contact cooler.



**Tabella 4.3 Valori della prevalenza fornita dalle pompe e il ventilatore e temperatura di uscita dei fumi dai direct contact cooler**

<i>Componente</i>	<i>U.d.m.</i>	<i>Prevalenza</i>
<i>PM11</i>	bar	4
<i>PM12</i>	bar	4
<i>FN11</i>	bar	0,06
<i>Componente</i>	<i>U.d.m.</i>	<i>Temperatura di uscita dei fumi</i>
<i>CC11</i>	°C	23,5
<i>CC12</i>	°C	22,5

#### **4.2.2. Sezione di assorbimento**

Lo schema di impianto relativo alla sezione di assorbimento è riportato in Figura 4.4. Questa è la zona dell'impianto dove avviene la cattura dell'anidride carbonica dai fumi.

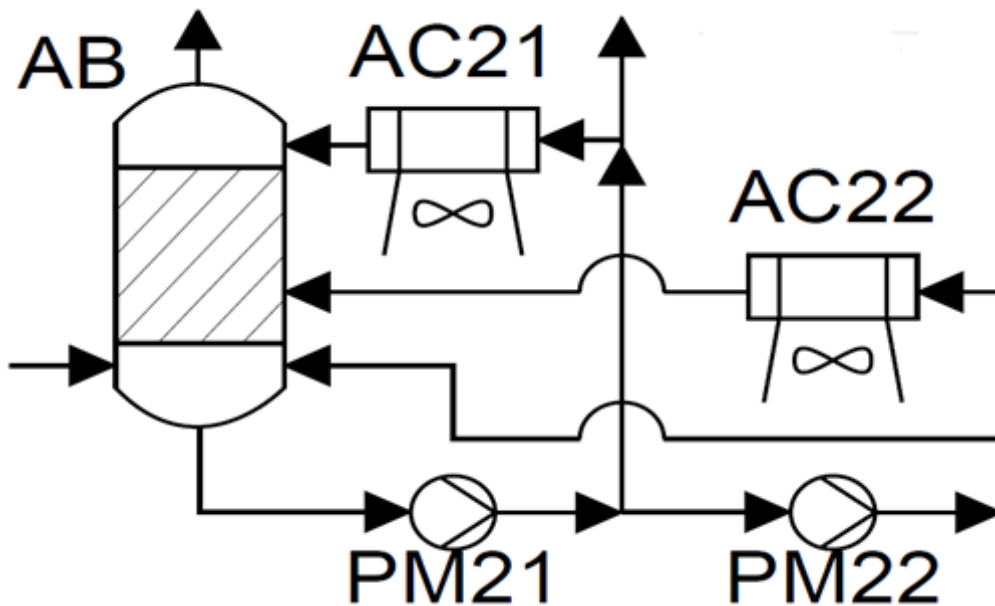


Figura 4.4. Sezione di assorbimento.

Nella colonna di assorbimento (AB in Figura 4.4) entrano dal basso i fumi saturi di acqua provenienti dalla sezione di raffreddamento a 22,5°C. Nella colonna entrano anche il flusso di acqua e ammoniaca proveniente dal rigeneratore alla temperatura di 20°C (LEAN<sup>8</sup>) e il flusso uscente dallo stripper del lavaggio di ammoniaca sempre a 20°C. Dal fondo della colonna esce invece la soluzione carica di anidride carbonica (RICH<sup>9</sup>). La pompa PM21 in Figura 4.4 ha lo scopo di vincere le perdite di carico necessarie al flusso RICH di essere ricircolato in una sua frazione in testa alla colonna dopo essere stato raffreddato da un air-cooler (AC21 in Figura 4.4). Lo scopo di ricircolare in testa una frazione del RICH è quello di tenere bassa la temperatura all'interno dell'assorbitore dato che le reazioni d'assorbimento sono esotermiche. Altra ragione è quella di abbassare le fughe di ammoniaca dato che questa soluzione è carica di CO<sub>2</sub>.

Si riportano per completezza in Tabella 4.4 le reazioni chimiche coinvolte nel processo di assorbimento [18].

<sup>8</sup> LEAN=soluzione povera di anidride carbonica;

<sup>9</sup> RICH=soluzione ricca di anidride carbonica;

**Tabella 4.4** Razioni chimiche coinvolte nel processo di assorbimento considerate nel modello termodinamico.

<i>Reazioni di Speciazione</i>	
$NH_3(aq) + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$	<b>Eq. 4.1</b>
$CO_2(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$	<b>Eq. 4.2</b>
$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$	<b>Eq. 4.3</b>
$H_2O(l) \leftrightarrow OH^- + H^+$	<b>Eq. 4.4</b>
$NH_3(aq) + HCO_3^- \leftrightarrow NH_2COO^- + H_2O(l)$	<b>Eq. 4.5</b>
<i>Equilibri Liquido-Vapore</i>	
$CO_2(g) \leftrightarrow CO_2(aq)$	<b>Eq. 4.6</b>
$NH_3(g) \leftrightarrow NH_3(aq)$	<b>Eq. 4.7</b>
$H_2O(g) \leftrightarrow H_2O(aq)$	<b>Eq. 4.8</b>
<i>Equilibri Liquido-Solido</i>	
$NH_4^+ + HCO_3^- \leftrightarrow NH_4HCO_3(s)$	<b>Eq. 4.9</b>
$H_4^+ + NH_2COO^- \leftrightarrow NH_2COONH_4(s)$	<b>Eq. 4.10</b>
$2NH_4^+ + CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow (NH_4)_2CO_3 * H_2O(s)$	<b>Eq. 4.11</b>
$H_2O(l) \leftrightarrow H_2O(s)$	<b>Eq. 4.12</b>
$4NH_4^+ + CO_3^{2-} + 2HCO_3^- \leftrightarrow (NH_4)_2CO_3 * 2NH_4HCO_3(s)$	<b>Eq. 4.13</b>

Le reazioni di equilibrio liquido-solido alle condizioni operative del impianto sono completamente spostate verso sinistra non dando quindi alcun tipo di sedimentazione evitando quindi tutti i problemi legati alla corrosione e l'incrostazione dei componenti dell'impianto.

I parametri che interessano questa sezione di impianto e saranno poi variati al fine di trovarne il regime ottimo sono:

- Il numero di piatti ideali della colonna di assorbimento
- Scelta del piatto di ingresso del LEAN e del flusso proveniente dallo stripper
- Frazione di ricircolo in testa
- Concentrazione iniziale di ammoniaca nella soluzione LEAN

$$C_{NH_3}^{LEAN} = \frac{\dot{m}_{NH_3}}{\dot{m}_{NH_3} + \dot{m}_{H_2O}} \Big|_{LEAN} \quad \text{Eq. 4.14}$$

- Fattore stechiometrico K definito come il rapporto tra le moli di ammoniaca entranti nella soluzione LEAN e le moli di anidride carbonica entranti nell'assorbitore con i fumi:

$$K = \frac{\text{Moli } NH_3^{LEAN}}{\text{Moli } CO_2^{IN}} \quad \text{Eq. 4.15}$$

Depurati dalla anidride carbonica i fumi vengono inviati alla sezione di lavaggio dove vengono abbattute le fughe di ammoniaca.

Per quanto riguarda i primi due parametri si è scelta come soluzione ottima quella trovata dallo studio parametrico effettuato da Domenico Gatti nel suo lavoro di tesi [13]. Dal suo studio si giunge a una soluzione con 5 piatti ideali, ricircolo in testa e ingresso del LEAN all'ultimo piatto sul fondo della colonna. Gli altri parametri verranno fatti variare durante l'analisi parametrica.

Per la simulazione di questa sezione di impianto si sono utilizzati degli stadi di flash adiabatici per simulare i piatti ideali della colonna di assorbimento. Dato che in questa sezione di impianto avvengono molte reazioni chimiche si utilizza il modello termodinamico Extended UNIQUAC.

### 4.2.3. Sezione di rigenerazione

Lo schema della sezione di rigenerazione è presentato in Figura 4.5.

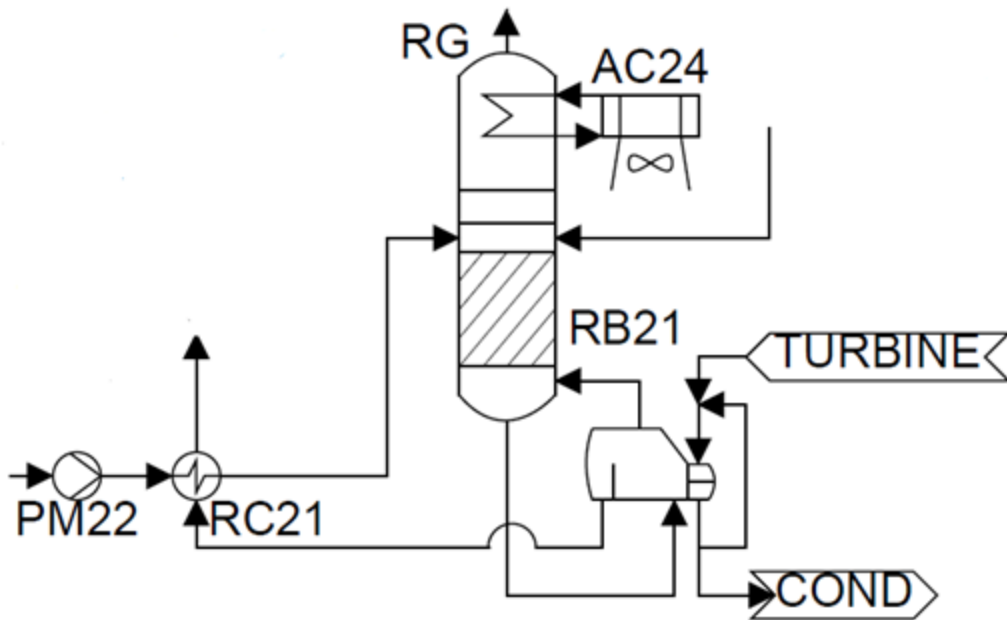


Figura 4.5. Sezione di rigenerazione

La soluzione RICH carica di anidride carbonica viene inizialmente pompata fino alla pressione di rigenerazione (PM22 in Figura 4.5). Successivamente viene riscaldata all'interno del recuperatore di calore (RC21 in Figura 4.5) dove viene recuperato il calore dalla corrente di LEAN uscente dal rigeneratore a una temperatura superiore. Per massimizzare il recupero di calore lo scambiatore viene configurato in controcorrente con una differenza di temperatura minima di 5°C, valore ragionevolmente raggiungibile da un buon rigeneratore a piastre. La soluzione RICH entra quindi nel rigeneratore (RG in Figura 4.5) già con un titolo, seppur basso, di vapore. Sul fondo del Rigeneratore è posto un ribollitore (RB21 in Figura 4.5) che ha il compito di fornire il calore necessario alle reazioni di desorbimento in modo che la CO<sub>2</sub> passi in fase vapore e risalga in testa al rigeneratore. Il calore di rigenerazione viene ceduto da una corrente di vapore spillato dalla turbina di potenza della centrale a carbone (TURBINE in Figura 4.5). Lo spillamento verrà effettuato allo stadio della turbina che corrisponde alla pressione necessaria ad avere una temperatura di condensazione del vapore pari

alla temperatura di rigenerazione più una differenza di temperatura di pinch point (cioè la differenza di temperatura necessaria a rendere possibile la trasmissione del calore senza che il costo delle superfici di scambio cresca troppo). In testa alla colonna è presente un condensatore in modo che gran parte dell'acqua e dell'ammoniaca nella fase vapore condensino facendo sì che a lasciare la colonna di rigenerazione sia una corrente di anidride carbonica il più pura possibile. Il calore di condensazione è dissipato attraverso un air-cooler (AC24 in Figura 4.5). La condensa ricade poi nella colonna di rigenerazione. La temperatura di rigenerazione viene scelta pari a 35°C in modo che sia sufficientemente bassa da avere un buon grado di purezza della CO<sub>2</sub> uscente ma allo stesso tempo si trovi oltre la temperatura critica della CO<sub>2</sub> stessa in modo da evitare ogni possibilità che essa condensi indipendentemente dalla scelta della scelta della pressione di rigenerazione. Inoltre scendere troppo con questa temperatura vorrebbe dire aumentare il carico termico del ribollitore. Il motivo di avere una corrente di CO<sub>2</sub> pura già all'uscita del rigeneratore ha lo scopo di abbassare le spese energetiche del lavaggio che dovrà abbassare la concentrazione di ammoniaca sotto i 5ppm prima di mandarla a stoccaggio. Dal lavaggio in testa al rigeneratore esce inoltre una corrente che entra al primo piatto del rigeneratore.

Per simulare il rigeneratore si utilizzano tanti stadi di flash ognuno dei quali rappresenta un piatto ideale del rigeneratore. Il flash in testa al rigeneratore è impostato come flash isoterma alla temperatura di condensazione e sta appunto a simulare il condensatore, il flash sul fondo ha invece impostato il calore entrante ed ha il compito di simulare il ribollitore. I piatti ideali sono invece simulati come flash adiabatici. Il modello termodinamico utilizzato è l'Extended UNIQUAC dato che in questo componente di impianto avvengono delle reazioni chimiche.

I parametri di progetto che intervengono nel processo di rigenerazione sono:

- Numero di stadi ideali del rigeneratore
- Scelta del piatto di ingresso del RICH nel rigeneratore
- Temperatura del condensatore
- Calore al ribollitore
- Pressione di rigenerazione

Il calore al ribollitore, anche detto calore di rigenerazione, è proporzionale alla quantità di anidride carbonica liberata dalle reazioni di desorbimento e quindi influenzerà direttamente l'efficienza di cattura. La combinazione invece del calore di rigenerazione e la pressione di rigenerazione definiscono invece la temperatura di rigenerazione e quindi la pressione a cui si dovrà spillare il vapore dalla turbina di potenza. Come già spiegato in precedenza allo spillamento di vapore dalla turbina consegue una perdita di produzione elettrica della turbina stessa.

Per quanto riguarda la scelta ottima del numero di piatti ideali e la scelta del piatto di ingresso del RICH nel rigeneratore sono state prese le soluzioni risultate dallo studio parametrico effettuato da Domenico Gatti nel capitolo 4 del suo lavoro di tesi [13] che prevedono 5 piatti ideali e l'ingresso del RICH al terzo piatto. Per la temperatura di condensazione si sono scelti 35°C per le ragioni precedentemente esposte. La pressione di rigenerazione e il calore fornito al ribollitore saranno invece parametri che si faranno variare durante l'analisi parametrica volta a ricercarne i valori ottimali.

Per valutare l'impatto energetico dello spillamento in turbina utilizzo la correlazione che si trova nel paragrafo 4.1.3 della tesi di Domenico Gatti [13] enunciata nelle equazioni Eq. 4.16 ed Eq. 4.17.

$$C_{LOSS} = -1,853 \cdot 10^{-6} * T_{rig}^2 + 2,6797 \cdot 10^{-3} * T_{rig} - 0,083047 \quad \text{Eq. 4.16}$$

$$P_{el,persa} = C_{LOSS} * HD \quad \text{Eq. 4.17}$$

dove  $C_{LOSS}$  è un coefficiente di perdita legato alla temperatura di rigenerazione mentre HD è il calore richiesto per la rigenerazione della CO<sub>2</sub>.

Due grandezze da introdurre utili a descrivere il processo di rigenerazione è l'Heat Duty specifico cioè la richiesta termica per rigenerare un chilogrammo di anidride carbonica la cui formulazione è enunciata nell'Eq. 4.18 e l'efficienza di cattura (CCR) enunciata nell'Eq. 4.19:

$$HD_{spec} = \frac{HD}{\dot{m}_{CO_2, Rigenerata}} \left[ \frac{MJ}{kg_{CO_2}} \right] \quad \text{Eq. 4.18}$$

$$CCR = \frac{CO_{2, in uscita dal rigeneratore}}{CO_{2, in entrata all'assorbitore}} \left[ \frac{MJ}{kg_{CO_2}} \right] \quad \text{Eq. 4.19}$$

#### 4.2.4. Sezione di lavaggio in testa all'assorbitore

La ragione impiantistica per cui è stato inserito un lavaggio ai fumi provenienti dall'assorbitore è unicamente quello di abbattere la concentrazione di ammoniaca nei fumi prima che questi vengano mandati al camino. A tale scopo si è scelto di utilizzare un lavaggio con acqua in condizioni gelide (7°C) per togliere l'ammoniaca dai fumi fino ad averne una concentrazione in uscita pari a 130ppm. Il valore di 130ppm è stato scelto per potersi confrontare con i 100mg/Nm<sup>3</sup> utilizzato nella pubblicazione di Valenti del 2013 [3] dato appunto che i due numeri stanno a significare la medesima concentrazione. Questo valore di concentrazione al camino di ammoniaca in realtà non è sufficientemente restrittivo. Vedremo infatti che sarà necessario un ulteriore lavaggio con acido solforico per portare la concentrazione a 10ppm sebbene in questo lavoro di tesi non sarà simulato.

In Figura 4.6 è rappresentata la sezione di lavaggio in testa all'assorbitore.

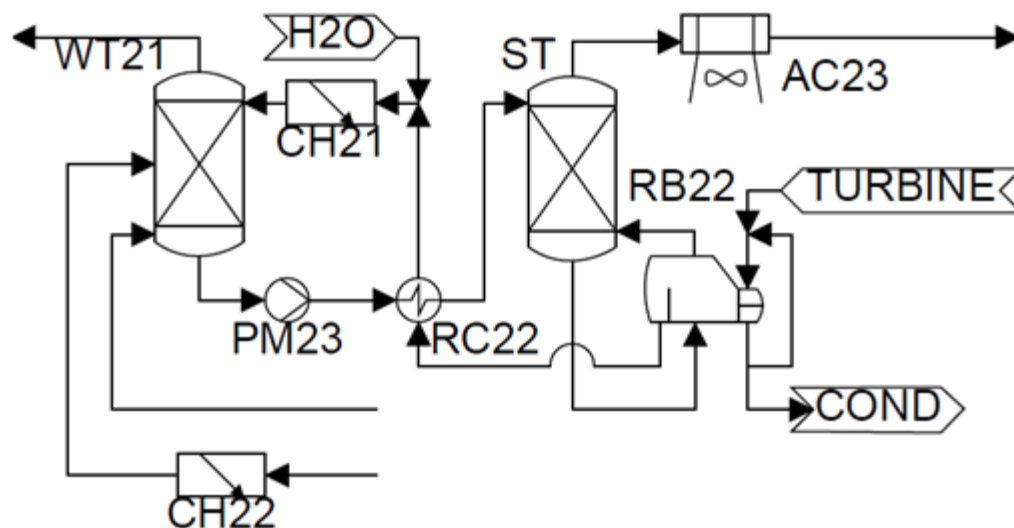


Figura 4.6. Sezione di lavaggio in testa all'assorbitore.



I fumi uscenti dall'assorbitore entrano sul fondo della colonna di lavaggio (WT21 in Figura 4.6). A metà colonna entra invece un flusso proveniente da uno split della portata di RICH portato in condizioni gelide (7°C) dallo scambiatore CH22 in Figura 4.6. In testa alla colonna entra invece la portata d'acqua adibita al lavaggio dall'ammoniaca portata anch'essa portata in condizioni gelide (7°C) dallo scambiatore CH21 in Figura 4.6. In uscita dalla colonna ci sono invece i fumi lavati contenenti 130ppm di ammoniaca pronti ad essere mandati alla sezione di lavaggio acido. Dal fondo della colonna esce invece una soluzione di acqua ammoniacale e un po' di anidride carbonica che viene pompata fino alla pressione di stripping (PM23 in Figura 4.6). In seguito avviene il passaggio nel recuperatore di calore (RC22 in Figura 4.6) dove la soluzione carica di ammoniaca si preriscalda grazie al calore ceduto dalla soluzione dopo lo stripping dell'ammoniaca. Per avere buone efficienze di rigenerazione lo scambiatore è configurato in controcorrente imponendo una differenza di temperatura minima di 5°C tra i due flussi. La soluzione preriscaldata entra in testa allo stripper (ST in Figura 4.6). In fondo allo stripper è presente un ribollitore (RB in Figura 4.6) che fornisce il calore necessario allo stripping dell'ammoniaca dalla soluzione in modo che questa possa essere mandata alla colonna di lavaggio. Il ribollitore preleva calore da una corrente di vapore spillato dalla turbina di potenza dell'impianto a vapore proprio come accadeva per il ribollitore del rigeneratore (flusso TURBINE in Figura 4.6). Anche la perdita di potenza elettrica dovuta allo spillamento di vapore dalla turbina viene valutata con la stessa tecnica utilizzata per il rigeneratore presentata in Eq. 4.16 e Eq. 4.17 a pagina 95. In base al calore che si fornisce al ribollitore si avrà uno stripping sempre più spinto della soluzione. Per valutare questo processo useremo come indice la percentuale di stripping dell'ammoniaca (%NH<sub>3,strip</sub>) definita in Eq. 20 :

$$\%NH_{3,strip} = \frac{NH_{3,OUTstripper}}{NH_{3,INstripper}} \quad \text{Eq. 4.20}$$

dove NH<sub>3,OUT stripper</sub> è la portata di ammoniaca uscente dal flusso in testa allo stripper mentre NH<sub>3,IN stripper</sub> è la portata di ammoniaca contenuta della soluzione in ingresso allo stripper. Il flusso uscente dallo stripper, allo stato vapore, viene condensato passando da un air-cooler (AC23 in Figura 4.6) per essere poi mandato all'assorbitore. Il flusso strippato uscente dal fondo dello stripper si raffredda nel recuperatore di calore (RC22 in Figura 4.6) per poi essere

raffreddato dallo scambiatore CH21 in Figura 4.6, portato a 7°C e mandato in testa alla colonna di lavaggio. Prima di essere raffreddato nello schema in Figura 4.6 è segnato un reintegro di acqua. Questo reintegro in realtà sarà il più basso possibile poiché la portata di RICH che entra a metà della colonna WT21 sarà scelta in modo da minimizzare se non annullare la portata di reintegro di acqua posizionata prima dello scambiatore CH21.

I parametri che intervengono in questo processo sono:

- Scelta del numero di piatti ideali della colonna di lavaggio
- Scelta del numero di piatti ideali dello stripper
- Portata d'acqua entrante nella colonna di lavaggio
- Pressione di strippaggio
- Percentuale di strippaggio dell'ammoniaca

Si sono scelti 5 piatti della colonna di lavaggio. Per lo stripper si sono scelti 3 piatti rifacendosi ai risultati dello studio presentato nel lavoro di Domenico Gatti [13]. La portata di acqua in ingresso alla colonna di lavaggio è invece scelta tale per cui la corrente di fumi uscenti dal lavaggio stesso abbia una concentrazione molare di ammoniaca pari a 130ppm. La pressione di strippaggio è stata scelta la più bassa possibile in modo da minimizzare il lavoro elettrico richiesto dalla pompa PM23 e abbassare il più possibile la temperatura a cui è richiesto il calore di strippaggio in modo da minimizzare le perdite elettriche in turbina. Per quanto riguarda la percentuale di strippaggio dell'ammoniaca sarà uno dei parametri variabili nell'analisi parametrica.

Per la simulazione in Aspen si è scelto di rappresentare i piatti ideali come dei flash adiabatici mentre il ribollitore dello stripper come un flash a temperatura fissata. Il modello termodinamico utilizzato per questa sezione di impianto è l'Extended UNIQUAC dato che in questo sistema avvengono reazioni chimiche.

#### **4.2.5. Sezione di lavaggio in testa al rigeneratore**

La funzione di questa porzione di impianto è quella di abbassare la concentrazione molare di ammoniaca nella corrente di CO<sub>2</sub> uscente dal rigeneratore al di sotto dei 5ppm prima che questa venga mandata a stoccaggio.

In Figura 4.7 è riportato lo schema della sezione di lavaggio:

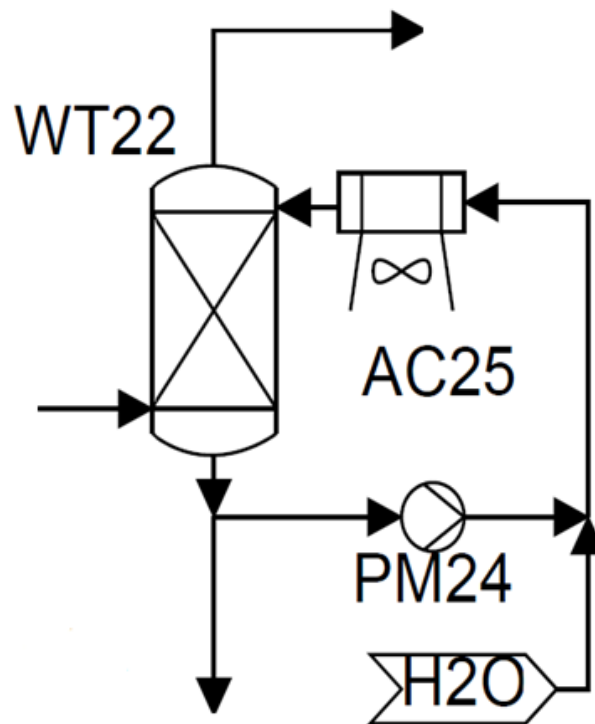


Figura 4.7. Sezione di lavaggio in testa al rigeneratore.

In basso alla colonna di lavaggio (WT22 in Figura 4.7) entra la corrente di  $\text{CO}_2$  proveniente dal rigeneratore. In testa alla colonna entra invece il flusso d'acqua che andrà ad effettuare il lavaggio dall'ammoniaca. Per favorire le reazioni di assorbimento l'acqua viene raffreddata tramite un air-cooler fino a  $20^\circ\text{C}$  (AC25 in Figura 4.7). Dal fondo della colonna esce l'acqua di lavaggio carica di ammoniaca. Dato che questo flusso uscente viene ricircolato in testa alla colonna è necessario, prima di ripomparlo in testa con la pompa PM24 in Figura 4.7, effettuare uno spurgo per evitare che la soluzione si saturi di ammoniaca perdendo quindi la sua capacità di lavare il flusso di anidride carbonica. Lo spurgo, dato che sarà composto da acqua ammoniacale e anche anidride carbonica, viene mandata al primo piatto del rigeneratore per essere rigenerato evitando così una fuoriuscita dall'impianto di uno spurgo tossico che andrebbe trattato. In seguito quindi la soluzione verrà pompata in testa. La prevalenza della pompa è quella necessaria a vincere le perdite di carico fissate pari a 4 bar in analogia con quelle dei direct contact cooler. Dato che è avvenuto uno spurgo

sarà necessario un reintegro di acqua fresca per aumentare il potere di lavaggio del flusso. In seguito, dato che le reazioni di lavaggio sono esotermiche e la CO<sub>2</sub> risale a 35°C dal condensatore, è necessario refrigerare il flusso con un air-cooler (AC25 in Figura 4.7).

I parametri che influenzano questa sezione di impianto sono:

- Il numero di piatti della colonna di lavaggio
- La portata di acqua circolante
- La frazione di spurgo

Il numero di piatti della colonna di lavaggio è stato fissato a 3 dato che dovendo lavare una corrente di anidride carbonica già con un buon livello di purezza il contributo richiesto da questo lavaggio sarà piuttosto basso. La portata circolante è stata impostata allo scopo di avere la CO<sub>2</sub> purificata in uscita alla temperatura di 25°C in modo da diminuire la spesa energetica del compressore che la manderà a stoccaggio. La frazione di spurgo è stata definita in modo da avere una soluzione in ingresso alla colonna di lavaggio sufficientemente pura da poter raggiungere una concentrazione di ammoniaca nel flusso uscente pari a 5ppm. In questo modo i due parametri sono stati fissati dalle due specifiche richieste di conseguenza non è necessario sottoporli all'analisi parametrica.

Per la simulazione di questa sezione di impianto si sono utilizzati dei flash adiabatici per simulare i piatti ideali della colonna di lavaggio. Inoltre avvenendo reazioni chimiche è stato scelto di usare il modello termodinamico Extended UNIQUAC.

#### **4.2.6. Sezione di compressione**

La sezione di compressione è la parte dell'impianto imputata a comprimere e liquefare la CO<sub>2</sub> prima di essere stoccata.

In Figura 4.8 è riportata la sezione di compressione dell'impianto.

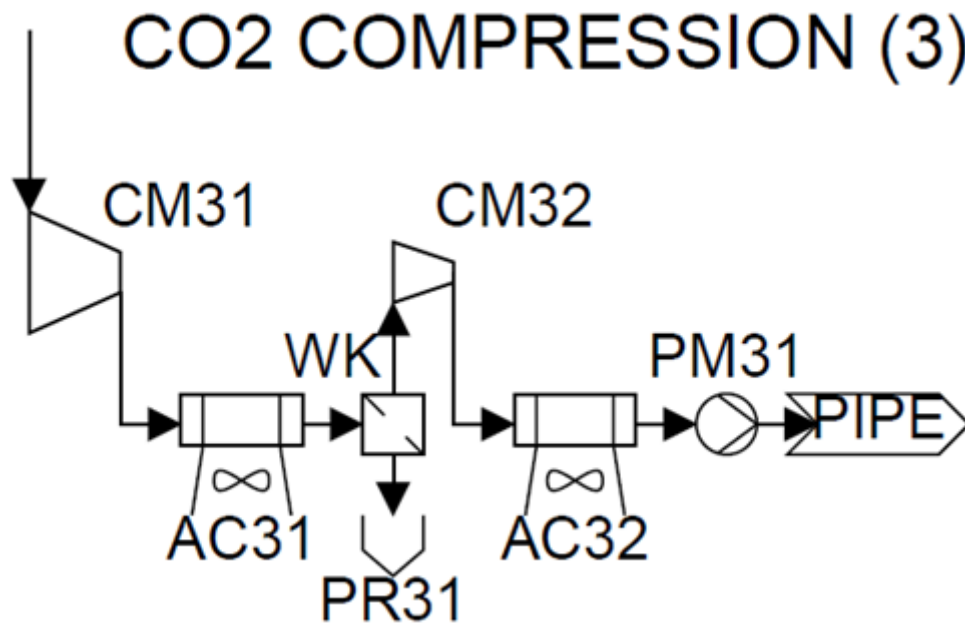


Figura 4.8. Sezionie di compressione.

In ingresso al primo compressore (CM31 in Figura 4.8) entra la CO<sub>2</sub> uscente dal lavaggio in testa al rigeneratore. Il primo compressore esegue un primo stadio di compressione. Durante la compressione l'anidride carbonica si scalda quindi, per ridurre il lavoro del secondo stadio di compressione (CM32 in Figura 4.8) si esegue un interrefrigerazione con un air-cooler. Questo raffreddamento farà condensare l'acqua ancora presente in questa corrente che verrà spurgata in un separatore di fasi (WK in Figura 4.8) e raccolta (PR31 in Figura 4.8). La rimozione dell'acqua è importante per evitare che essa reagisca con la CO<sub>2</sub> formando acido carbonico dando grossi problemi di corrosione dei tubi. In seguito al secondo stadio di compressione invece l'anidride carbonica viene liquefatta con un air-cooler (AC32 in Figura 4.8) per poi essere pompata e inviata nei tubi che la porteranno al sito di stoccaggio.

I parametri che interessano questa sezione di impianto sono:

- La pressione a cui liquefare l'anidride carbonica
- La pressione a cui pomparla nel sito di stoccaggio
- La temperatura a cui liquefare l'anidride carbonica
- La temperatura a cui effettuare la prima interrefrigerazione

- Come suddividere il salto di pressione tra i due stadi di compressione

La pressione a cui liquefare l'anidride carbonica è stata fissata a 80 bar. La pressione critica della CO<sub>2</sub> è infatti pari a 73,8 bar quindi questa pressione è stata scelta volutamente superiore alla pressione critica con un certo margine di sicurezza per non avere un fluido bifase nei condotti. La pressione a cui pompare la CO<sub>2</sub> nel sito di stoccaggio è stata posta a 110 bar prendendo il dato dall'articolo di Valenti et al. [3]. La temperatura a cui liquefare l'ammoniaca è stata scelta come la più bassa raggiungibile con gli air-cooler quindi 20°C. La prima interrefrigerazione viene invece effettuata a una temperatura di poco superiore alla temperatura critica della anidride carbonica (31°C) in modo che si abbia la certezza che non condensi. Questa temperatura è stata quindi fissata a 35°C. Infine il rapporto di compressione si è scelto di dividerlo equamente tra i due compressori allo scopo di permetterne una progettazione in similitudine risparmiando sui costi di ingegneria.

In questa sezione dell'impianto non avvengono reazioni chimiche. Nelle simulazioni su Aspen è stato utilizzato quindi il modello termodinamico RK-soave.

#### **4.2.7. Sezione di lavaggio con acido solforico**

Questa rappresenta l'unica sezione dell'impianto che non è stata integrata alla simulazione ed ha lo scopo di abbattere ulteriormente la concentrazione di ammoniaca nei fumi fino alla concentrazione di 10 ppm.

In Figura 4.9 è rappresentato lo schema di impianto del lavaggio con acido solforico.

## AMMONIA REMOVAL (4)

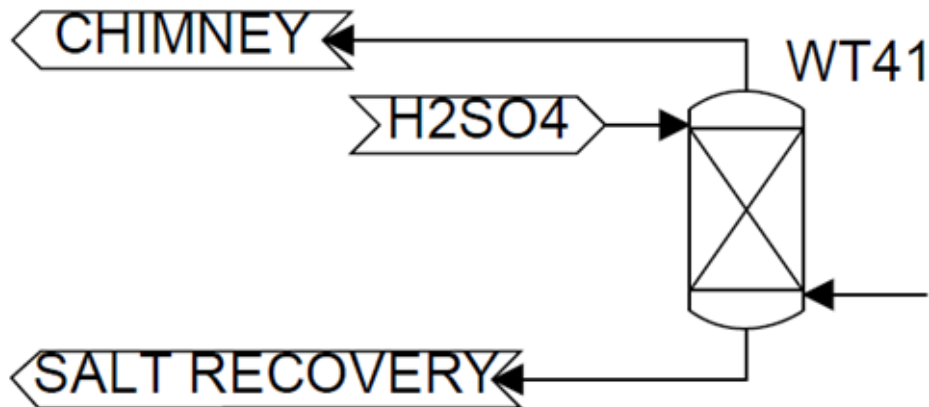


Figura 4.9. Sezione di lavaggio con acido solforico.

Dal fondo della colonna (WT41 in Figura 4.9) risalgono i fumi mentre dall'alto viene iniettata una soluzione con acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Figura 4.9). L'acido solforico andrà a reagire con l'ammoniaca che abbasserà ancora di più la sua concentrazione nei fumi fino a raggiungere valori inferiori a 10ppm. Le reazioni interessate nel processo danno come prodotti la formazione solfato di ammonio ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e quindi rivendibili come prodotto utile nel settore agricolo.





## Capitolo 5. Analisi parametrica

In questo capitolo si procede con l'analisi parametrica allo scopo di determinare in che regime di funzionamento l'impianto funziona con il minor impatto energetico sulla centrale e come i parametri di impianto influenzano gli indici di merito dell'impianto.

L'analisi parametrica viene impostata nel seguente modo:

- Determinazione i parametri variabili dell'impianto
- Analisi parametrica
- Valutazione dell'impatto della variazione dei parametri rispetto all'indice di merito
- Scelta del caso ottimo
- Verifica dell'attendibilità dei risultati.

### 5.1. Determinazione dei parametri variabili dell'impianto

Nel capitolo precedente si è spiegato nel dettaglio la logica di funzionamento delle varie sezioni dell'impianto. Per ogni sezione sono anche stati presentati i parametri che influenzano il processo spiegando quali sono stati fissati e quali sarebbero stati in seguito sottoposti all'analisi parametrica. Riassumendo quanto detto i parametri liberi dell'impianto sono:

- La concentrazione di ammoniaca nella soluzione di lavaggio
- Il fattore stechiometrico K
- La pressione di rigenerazione
- Il calore di rigenerazione
- La frazione di ricircolo in testa all'assorbitore
- La percentuale di strippaggio dell'ammoniaca nello stripper del lavaggio in testa all'assorbitore

Come è facilmente intuibile determinare rigorosamente l'ottimo di una funzione a sei variabili non esprimibile analiticamente è un'impresa ardua. Rigorosamente bisognerebbe decidere un passo con cui fare variare ogni

variabile e determinarne un intervallo di indagine. A questo punto bisognerebbe permutare tutti i casi e valutarne il caso ottimo, sempre che quest'ultimo si trovi in un minimo interno al dominio analizzato. Nell'ipotesi anche solo di far variare i sei parametri per tre valori discreti (giusto il minimo per avere un'idea degli andamenti) risulterebbero  $3^6$  (729) casi. Dovendo scontrarci con tempi di calcolo di qualche ora per mandare a convergenza ogni singola simulazione il lavoro avrebbe richiesto tempistiche troppo lunghe quindi è stato scelto un altro approccio.

L'approccio utilizzato prevede la differenziazione dei parametri in due classi. La prima classe che chiameremo semplicemente parametri primari sono:

- Fattore stechiometrico K
- Concentrazione di ammoniaca
- Pressione di rigenerazione
- Calore di rigenerazione

I parametri primari sono quelli che maggiormente influenzano le condizioni dell'impianto. Si ha infatti che K e la concentrazione di ammoniaca sono i parametri che definiscono la composizione della soluzione entrante nella colonna di assorbimento e di conseguenza in quella di rigenerazione. In queste colonne avvengono le reazioni chimiche principali che interessano la cattura dell'anidride carbonica quindi questi parametri influenzeranno pesantemente il rendimento di cattura. La pressione di rigenerazione è invece fondamentale per determinare le condizioni a cui avvengono le reazioni di rigenerazione. Il rigeneratore ha una grande richiesta termica quindi determinare la temperatura a cui bisogna spillare il vapore e le condizioni a cui avvengono le reazioni influenza molto l'efficienza dell'impianto. Il calore dato al rigeneratore è invece proporzionale all'anidride carbonica che liberano le reazioni di desorbimento e quindi sarà direttamente collegato al rendimento di cattura della CO<sub>2</sub>. Una sua variazione potrebbe essere d'aiuto a valutare il regime ottimo di cattura della CO<sub>2</sub> a cui far operare l'impianto.

I parametri secondari sono invece:

- Frazione di ricircolo in testa all'assorbitore
- La percentuale di strippaggio dell'ammoniaca nello stripper del lavaggio in testa all'assorbitore

L'effetto del ricircolo in testa all'assorbitore modifica anch'esso i rapporti molari delle specie all'interno dell'assorbitore e quindi l'andamento delle reazioni anche se in misura minore rispetto alle specifiche con cui viene definita la soluzione di acqua e ammoniaca. Il ricircolo influisce in special modo sulle fughe di ammoniaca. Il suo effetto rimane però maggiormente collegato al solo assorbitore rimanendo quindi un parametro più indipendente rispetto a quelli primari. Con indipendente si intende che il suo effetto rimane più svincolato dall'andamento degli altri parametri rimanendo più prevedibile. La percentuale di strippaggio dell'ammoniaca allo stripper invece influenza la portata d'acqua circolante nel circuito di lavaggio. Maggiore è lo strippaggio dell'ammoniaca maggiore è il grado di purezza della soluzione entrante nella colonna di lavaggio e quindi anche la sua capacità di rimuovere ammoniaca dai fumi; quindi servirà meno portata circolante a parità di risultato. Se si spinge troppo lo strippaggio però si aumenta molto il carico termico al ribollitore perché in fase vapore ci andrà anche molta acqua. Avviene quindi un trade-off che darà sicuramente un valore di ottimo per questo parametro. Il fatto è che la sezione di lavaggio in testa all'assorbitore interagisce poco con le altre parti dell'impianto poiché il flusso di vapore che dallo stripper raggiunge l'assorbitore ha portate di ordini di grandezza inferiore rispetto alla portata di LEAN. Quindi è ragionevole pensare che la sua ottimizzazione risulti piuttosto svincolata dagli altri parametri di impianto.

La divisione dei parametri in queste due classi ha lo scopo di ridurre di molto i casi da analizzare. L'analisi parametrica prevedrà infatti la simulazione dell'impianto per tre valori differenti di ognuno dei quattro parametri primari tenendo fissi a un valore ragionevole gli altri due parametri secondari. Determinato il punto di ottimo per i quattro parametri primari si procederà poi all'ottimizzazione dei parametri secondari. In questo modo le simulazioni risultano  $3^4$  (81) richiedendo meno tempo e maggior semplicità di lettura.

## 5.2. Analisi parametrica

### 5.2.1. Impostazione dell'analisi parametrica

Si procede con l'analisi parametrica. Per l'analisi parametrica si è scelto un impianto leggermente semplificato rispetto a quello completo per avere tempi di calcolo molto inferiori.

Lo schema semplificato è riportato in Figura 5.1 mentre in Figura 5.2 è riportato quello completo.

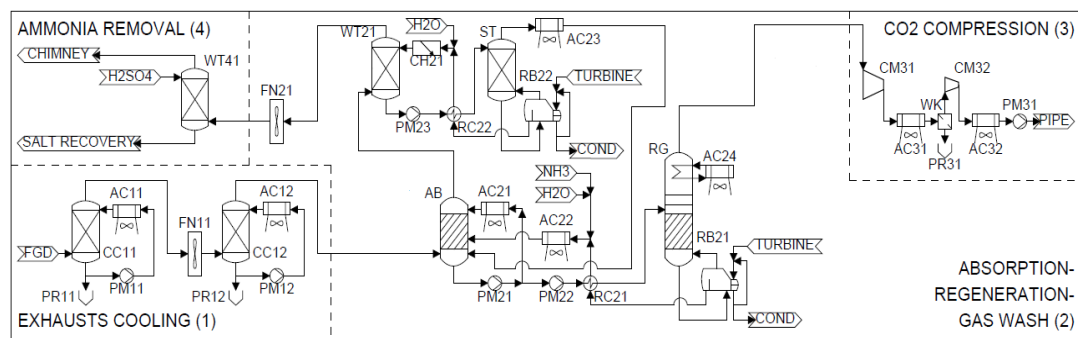


Figura 5.1. Impianto semplificato utilizzato per l'analisi parametrica.

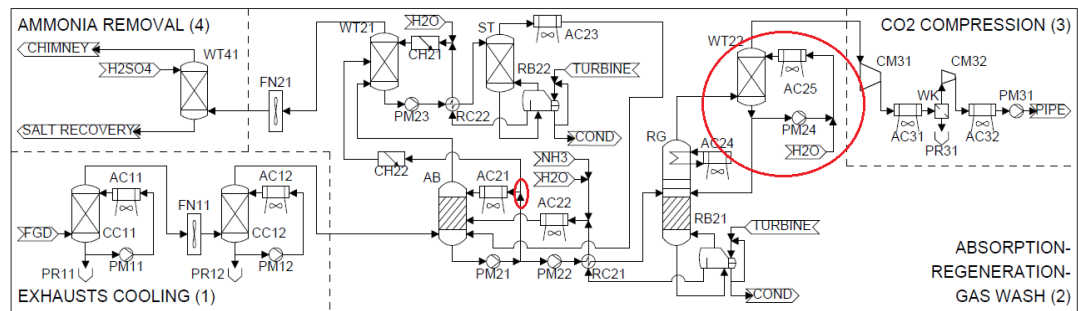


Figura 5.2. Impianto completo.

Le semplificazioni sono state effettuate nell'ottica di ridurre i tempi di calcolo senza però avere impatti troppo forti sulla logica dell'impianto. Le modifiche effettuate sono:

- La rimozione del lavaggio in testa al rigeneratore. Questa modifica non avrà grande impatto sull'impianto poiché l'acqua circolante in questa

sezione di impianto è molto minore rispetto a quella circolante nelle altre zone dell'impianto dato che la corrente di anidride carbonica da purificare esce già molto pura dal rigeneratore. Inoltre, dato che la portata di CO<sub>2</sub> uscente dal rigeneratore sarà un parametro fisso una volta determinata l'efficienza di cattura a cui far funzionare l'impianto e dato che la portata d'acqua circolante è definita tale da raffreddare il flusso a 25°C, la portata d'acqua circolante sarà fissa in tutti i set parametrici dell'impianto e quindi risulta un consumo costante da aggiungere a tutti i casi.

- La rimozione del ricircolo di una porzione di RICH per annullare il reintegro d'acqua al circuito di lavaggio in testa all'assorbitore. Vedendo gli ordini di grandezza delle portate circolanti si nota che questa portata è di molto inferiore alle portate in gioco nell'impianto. Questo fa quindi pensare che una sua variazione se pur grande in percentuale al variare del set parametrico analizzato non condiziona di molto il risultato finale dell'analisi.

Queste modifiche riducono i tempi di ogni singola simulazione di circa 8 volte rispetto all'impianto completo. Inoltre un impianto così semplificato ha anche meno problemi ad essere mandato a convergenza.

Per lo studio parametrico si sceglie di far variare i parametri primari nel seguente modo:

- Coefficiente stechiometrico K: 4,5; 5,0; 5,5;
- Concentrazione massica di ammoniaca nel LEAN: 7,5%; 10%; 12,5%;
- Pressione di rigenerazione: 5 bar; 7,5 bar; 10 bar;
- Il calore di rigenerazione: 374kJ/kg<sub>fumi centrale</sub>, 434kJ/kg<sub>fumi centrale</sub>, 484kJ/kg<sub>fumi centrale</sub>

Per quanto riguarda i parametri secondari si sono scelti i seguenti valori:

- Frazione di ricircolo di RICH in testa all'assorbitore: 0,5
- Percentuale di ammoniaca strippata dallo stripper del lavaggio in testa all'assorbitore: 90%

La scelta di questi valori da analizzare è stata ponderata a lungo. A guidarmi nella loro scelta sono state le accurate analisi dei risultati esposti nelle varie pubblicazioni in particolar modo nella tesi di Domenico Gatti [13]. Inoltre prima

di effettuare questa analisi ho passato molto tempo a fare pratica sulla simulazione dell'impianto in modo da avere grande sensibilità sulle grandezze coinvolte e l'interazione che avevano i diversi parametri. In questo modo è stato possibile concentrare l'analisi parametrica in un dominio di valori dove facilmente sarebbe stato possibile individuare l'ottimo. Senza questo lavoro preliminare di fondamentale importanza i punti da analizzare e l'intervallo in cui fare variare i diversi parametri sarebbero stati tali da avere una quantità di dati da analizzare molto maggiori. Questo discorso sarà ancora più chiaro quando verranno presentati i valori ottenuti.

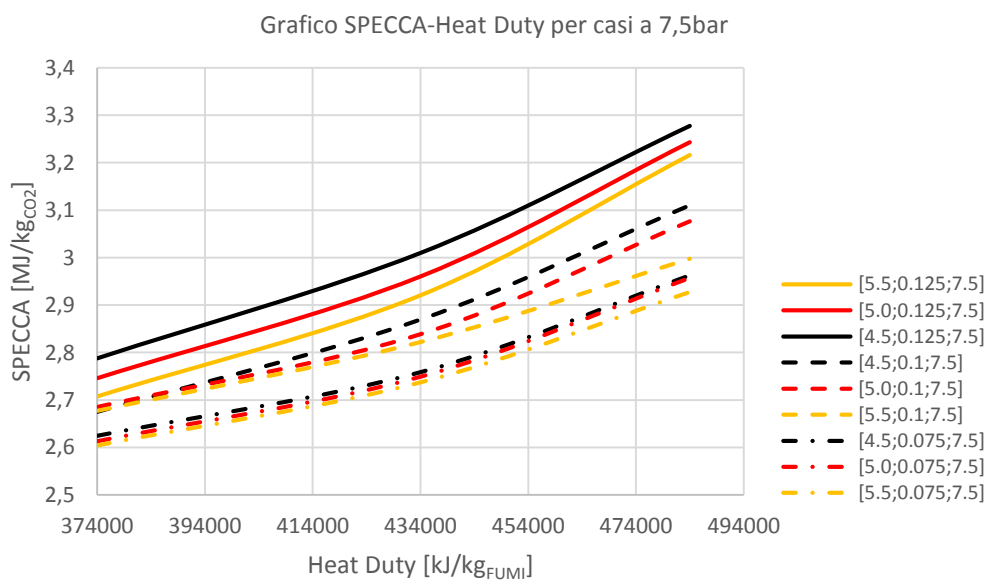
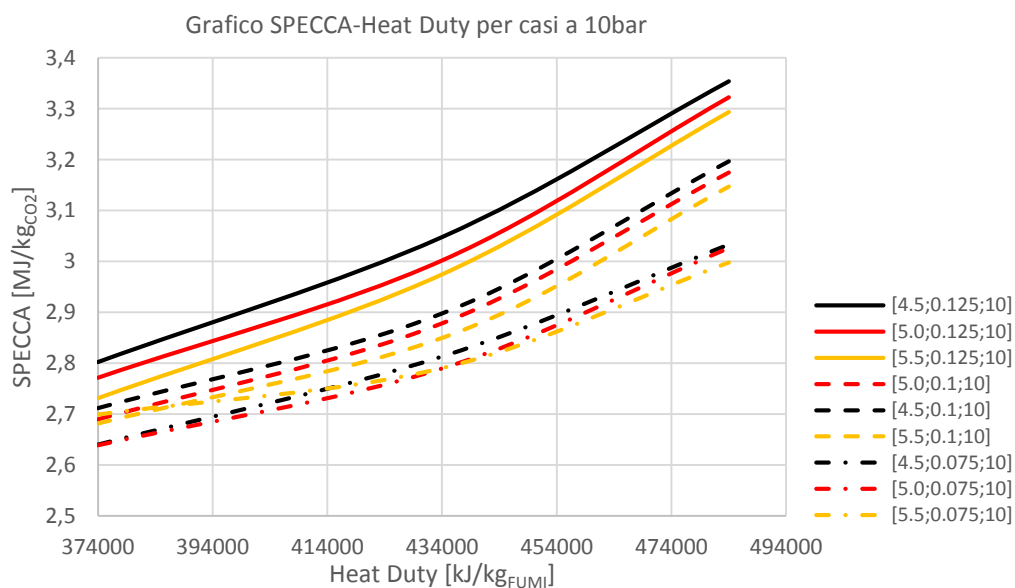
### **5.2.2. Presentazione e discussione dei risultati derivanti dall'analisi parametrica**

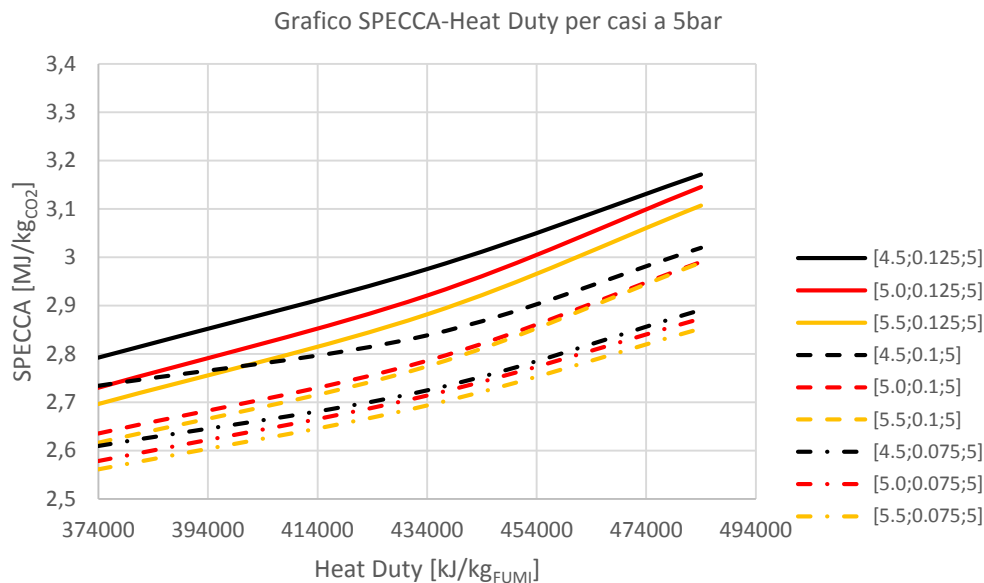
L'analisi parametrica ha portato a raccogliere i risultati di 81 simulazioni.

Per semplificare la lettura dei grafici si definiscono quali saranno gli indicatori che si andranno ad analizzare:

- **Indice SPECCA.** Lo SPECCA indica l'impatto energetico dell'impianto di cattura rispetto alla centrale a carbone di riferimento in termini di consumo di energia primaria per ogni chilogrammo di anidride carbonica catturata.
- **Heat Duty specifico di rigenerazione.** Indica il calore richiesto dal rigeneratore per ogni chilogrammo di anidride carbonica catturata.
- **Heat Duty specifico di strippaggio.** Indica il calore richiesto dallo stripper del circuito di lavaggio in testa all'assorbitore per ogni chilogrammo di anidride carbonica catturata.
- **Heat Duty specifico totale.** Indica il calore totale richiesto dall'impianto di cattura per ogni chilogrammo di anidride carbonica catturata. Dato che il calore richiesto dall'impianto è quello richiesto dallo stripper più quello richiesto dal rigeneratore si ha che l'Heat Duty specifico totale è uguale alla somma dell'Heat Duty specifico di rigenerazione più l'Heat Duty specifico di strippaggio.
- **L'efficienza di cattura della anidride carbonica detta anche Carbon Capture Ratio (CCR).** La CCR indica la percentuale di anidride carbonica mandata a stoccaggio rispetto a quella che entra nell'impianto portata dai fumi.

In Figura 5.3 sono riportati dei grafici dove vengono riportati tutti i risultati ottenuti. Ogni grafico è stato effettuato a un valore di pressione di rigenerazione diversa. Inoltre per ogni curva nella legenda è stato assegnato un vettore di tre numeri dove il primo indica il valore del fattore stechiometrico K, il secondo la concentrazione di ammoniaca e il terzo la pressione di rigenerazione.





**Figura 5.3. Grafici SPECCA-Heat Duty a tre diverse pressioni: (a) 10 bar, (b) 7,5 bar, (c) 5 bar**

Nei grafici sono rappresentati sulle ascisse i valori di Heat Duty specifici al chilogrammo di fumi mentre sulle ordinate l'indice SPECCA. La prima tendenza che si individua è che al crescere dell'Heat Duty lo SPECCA cresce con concavità verso l'alto per tutte le curve rappresentate. Si nota inoltre che per tutti e tre i grafici, ognuno dei quali è stato eseguito a pressione costante, si individuano facilmente tre gruppi di tre curve. I tre gruppi di curve si dividono tra di loro perché varia la concentrazione di ammoniaca. Si ha infatti che il gruppo di curve a SPECCA più alto sono quelle con una concentrazione massica di ammoniaca nella soluzione iniziale più alta e man mano la concentrazione si abbassa lo SPECCA si abbassa di conseguenza. Se si osserva invece ogni singolo gruppo di tre curve si nota di come al crescere del valore di K lo SPECCA diminuisca. Infine, se si confrontano le linee tra un grafico e l'altro si nota che al diminuire della pressione le curve si traslano più in basso nel grafico, quindi lo SPECCA diminuisce con la pressione di rigenerazione.

Il calore di rigenerazione influenza i seguenti fattori:

- L'efficienza di cattura. All'aumentare del calore di rigenerazione aumenta ovviamente l'efficienza di cattura poiché la rigenerazione darà una



soluzione LEAN meno carica di CO<sub>2</sub> e quindi con maggior capacità di assorbire l'anidride carbonica dai fumi.

- L'Heat Duty specifico di rigenerazione. Maggiore il calore fornito maggiore è l'energia specifica per catturare l'anidride carbonica.
- La temperatura di rigenerazione cresce con l'aumento di calore di rigenerazione fornito
- Lo SPECCA. Di conseguenza ai tre effetti citati lo SPECCA cala al diminuire del calore di rigenerazione fornito.

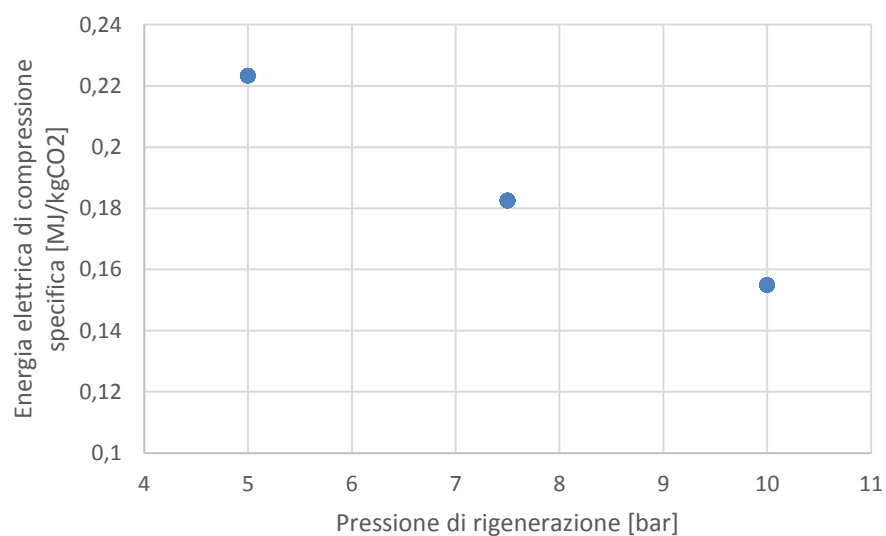
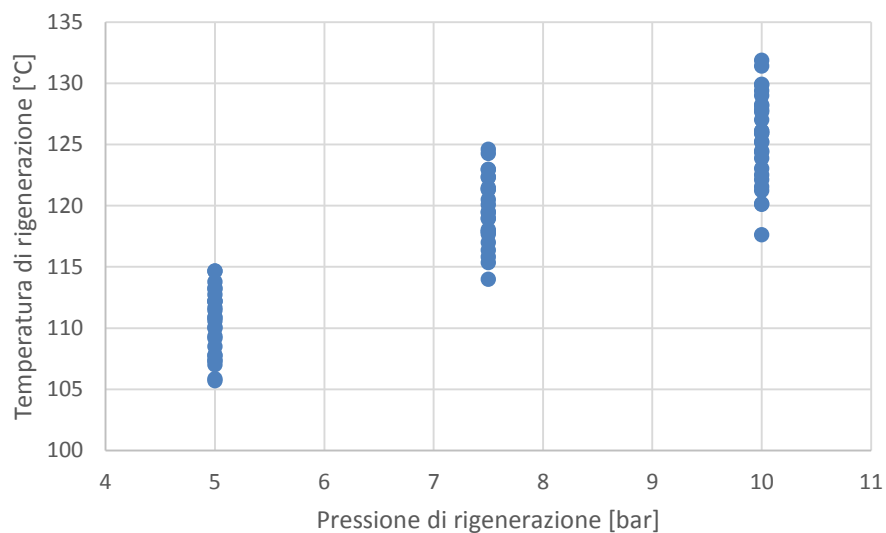
Questo fa pensare a prima vista che la soluzione di SPECCA minimo la si trova al calare del calore di rigenerazione. Questa soluzione non è fattibile poiché ci si porterebbe a valori di efficienza di cattura bassissimi rendendo inutile il contributo di questa tecnologia. La soluzione con dispendio energetico minore è infatti triviale che si porti verso quella di non sequestrare la CO<sub>2</sub>.

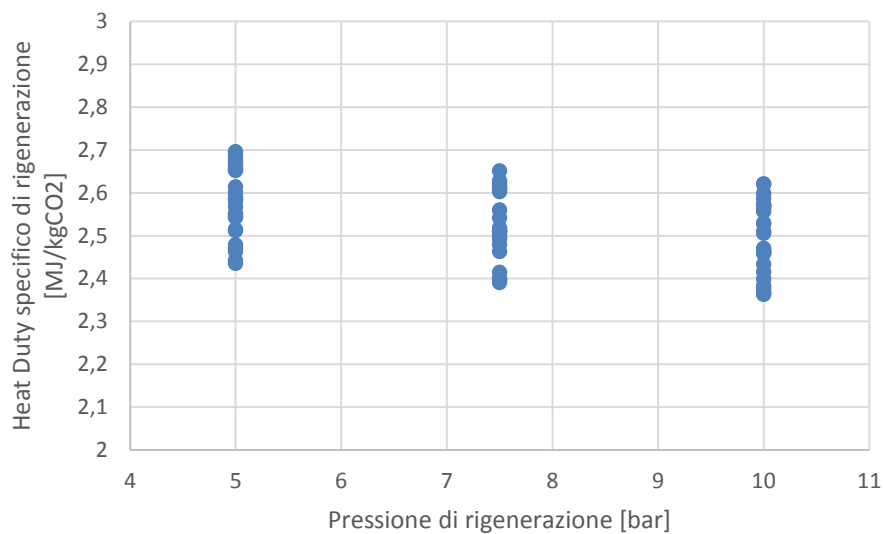
La pressione di rigenerazione agisce sostanzialmente su tre fattori:

- La temperatura di rigenerazione che si abbassa al diminuire della pressione dato che si abbassa la temperatura di evaporazione della miscela.
- La spesa elettrica di compressione della CO<sub>2</sub> poiché minore è la pressione di rigenerazione minore è la pressione a cui la CO<sub>2</sub> viene mandata alla sezione di compressione e maggiore sarà quindi la spesa energetica di compressione.
- L'Heat Duty specifico di rigenerazione che scende con l'aumentare della pressione poiché a basse pressioni la quantità d'acqua che tende ad evaporare aumenta aumentando quindi il carico termico richiesto

I seguenti andamenti sono ben visibili dai seguenti grafici in Figura 5.4 dove viene messa sulle ascisse la pressione di rigenerazione mentre sulle ordinate rispettivamente le tre grandezze citate.

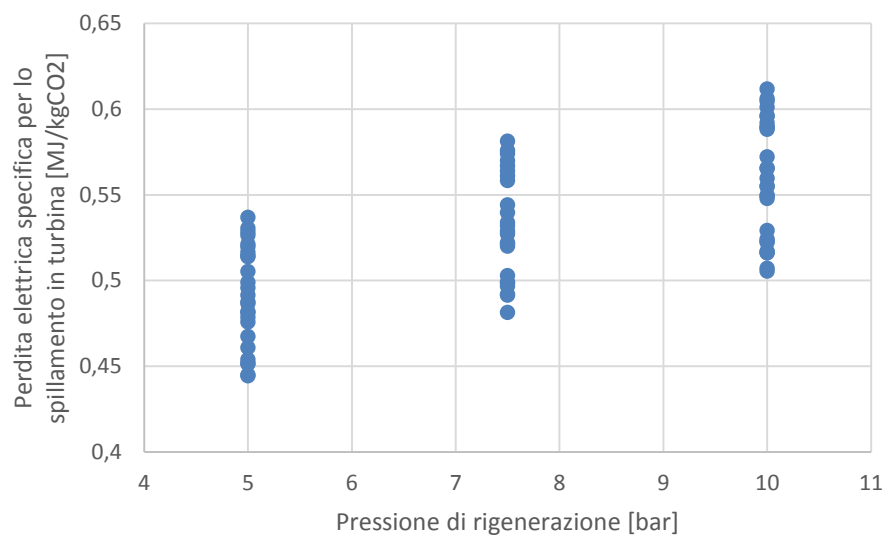
**Figura 5.4** Grafici dove vengono riportati tutti i valori dell'analisi parametrica divisi per i tre livelli di pressione sulle ascisse mentre sulle ordinate si ha: (a) la temperatura di rigenerazione, (b) l'energia specifica di compressione della CO<sub>2</sub> e (c) il calore specifico di rigenerazione.



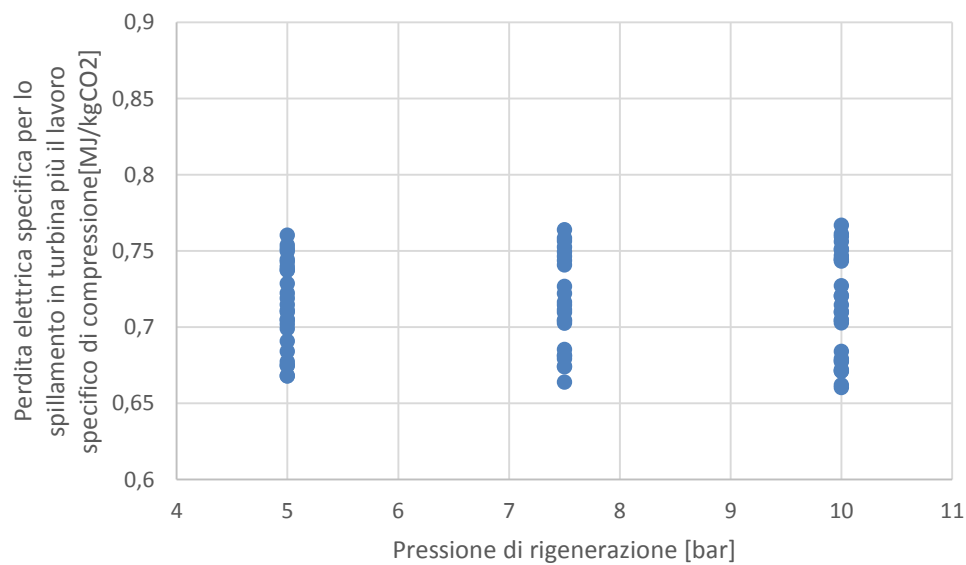


Il primo effetto della diminuzione della pressione è senza dubbio un effetto positivo per l'impianto poiché diminuendo la temperatura a cui si spilla il vapore in turbina diminuiscono, a parità di calore estratto, le perdite elettriche della turbina stessa. Il secondo effetto invece penalizza l'impianto al diminuire della pressione poiché se la pressione di rigenerazione scende aumenta la spesa di compressione a discapito di una lieve diminuzione della potenza di pompaggio. Stessa cosa vale per il terzo effetto poiché al diminuire della pressione aumenta il carico termico richiesto al rigeneratore.

Vedendo però l'effetto complessivo dell'impatto della pressione sull'impianto si vede che il vantaggio dovuto alla diminuzione di perdita elettrica alla turbina si compensa con l'aumento delle spese di compressione. In Figura 5.5 è riportata la perdita elettrica in turbina per lo spillamento in funzione della pressione. In Figura 5.7 invece è riportata la somma tra la potenza elettrica persa per la compressione e quella per lo spillamento in turbina. Proprio da quest'ultimo grafico si osserva che le perdite elettriche complessive non sono influenzate molto dalla pressione di rigenerazione.

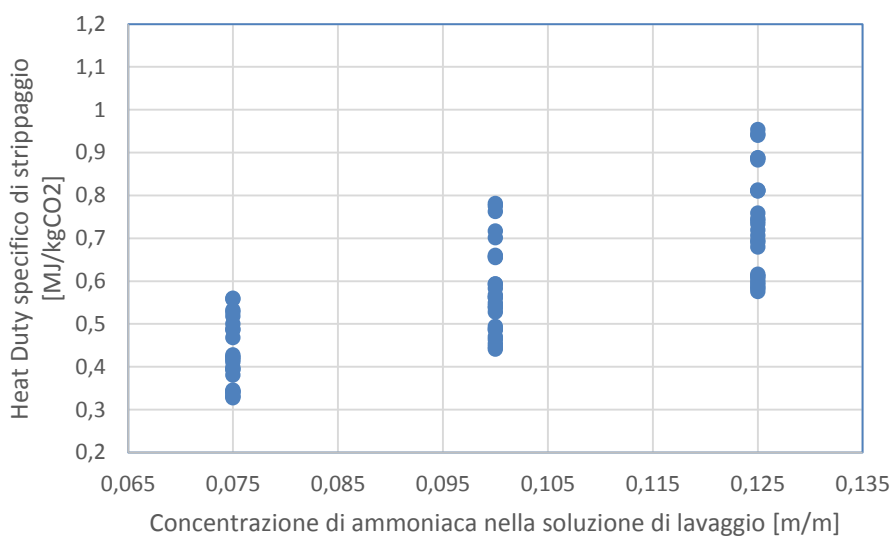


**Figura 5.5. Grafico pressione di rigenerazione e perdita elettrica in turbina per tutti i casi analizzati.**

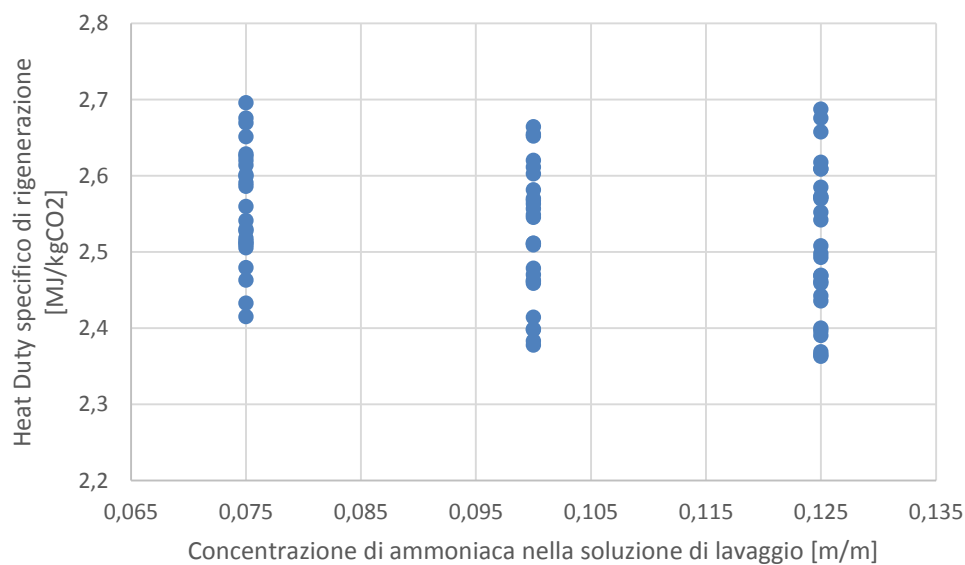


**Figura 5.6 Grafico dei consumi elettrici di compressione e dello spillamento in turbina al variare della pressione di rigenerazione.**

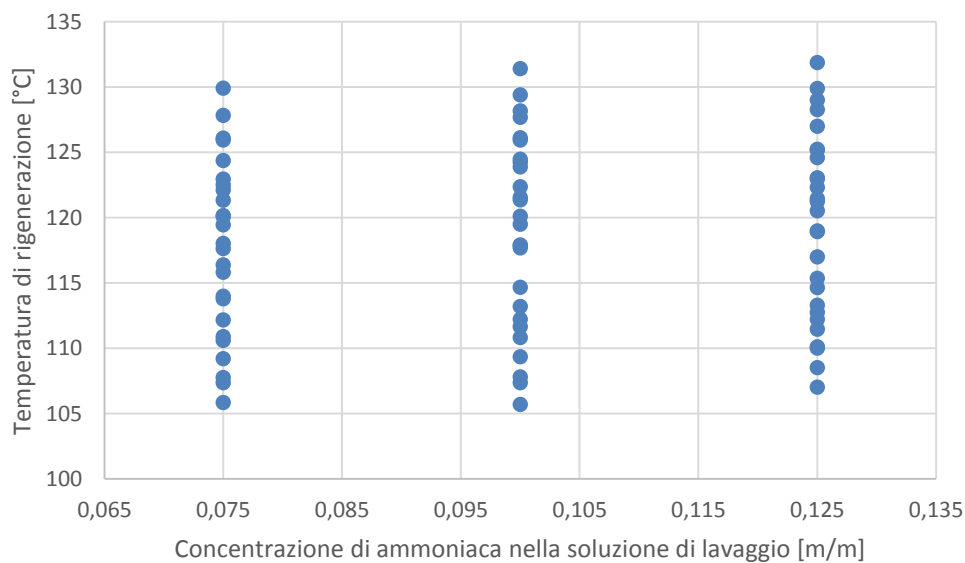
L'effetto della variazione di concentrazione di ammoniaca ha grande impatto positivo sul lavaggio in testa all'assorbitore. Una diminuzione di concentrazione di ammoniaca nella soluzione di assorbimento riduce di molto le fughe di ammoniaca dall'assorbitore e quindi si ridurranno i consumi energetici dello stripper. L'effetto è ben visibile in Figura 5.8. Al contrario invece il calore di rigenerazione rimane invariato come mostra il grafico in Figura 5.9 così come anche la temperatura di rigenerazione (Figura 5.9).



**Figura 5.7. Grafico dove si riportano tutti i casi analizzati dividendoli in base alla concentrazione di ammoniaca riportando sulle ordinate il calore specifico di strippaggio.**

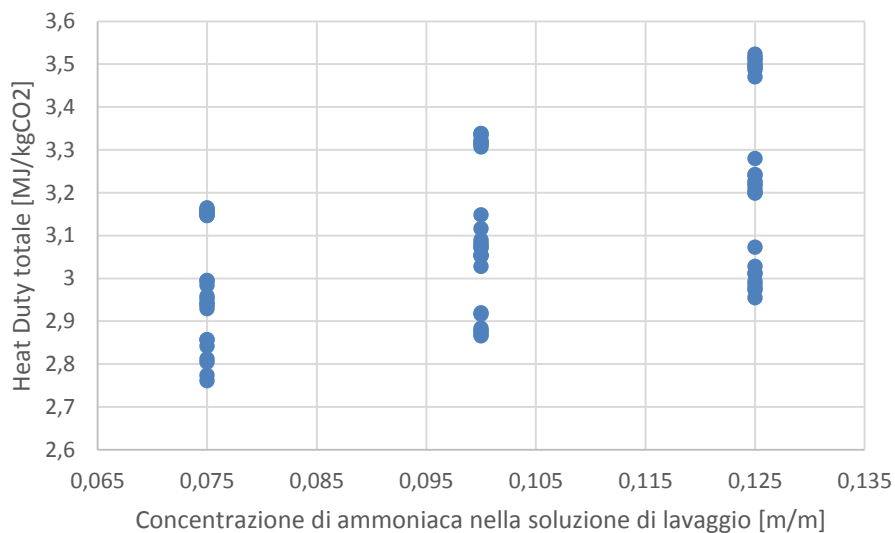


**Figura 5.8. Grafico che divide i casi per concentrazione di ammoniaca e sulle ordinate rappresenta il calore specifico di rigenerazione.**



**Figura 5.9. Grafico che divide i casi per concentrazione di ammoniaca e sulle ordinate rappresenta la temperatura di rigenerazione**

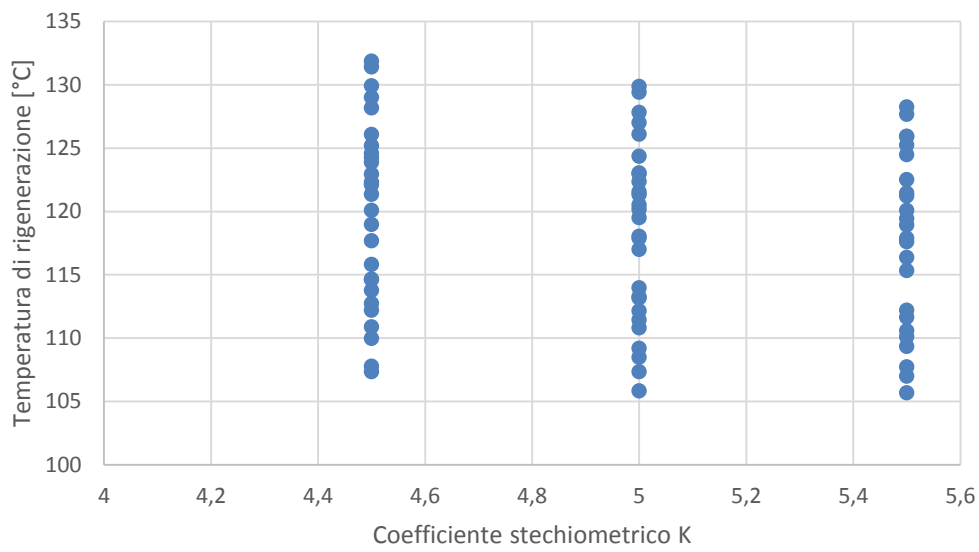
In Figura 5.10 si riporta un grafico che mette sulle ascisse la somma degli Heat Duty di stripping e rigenerazione facendo vedere che l'effetto di una diminuzione di concentrazione porta a una richiesta di calore specifico minore.



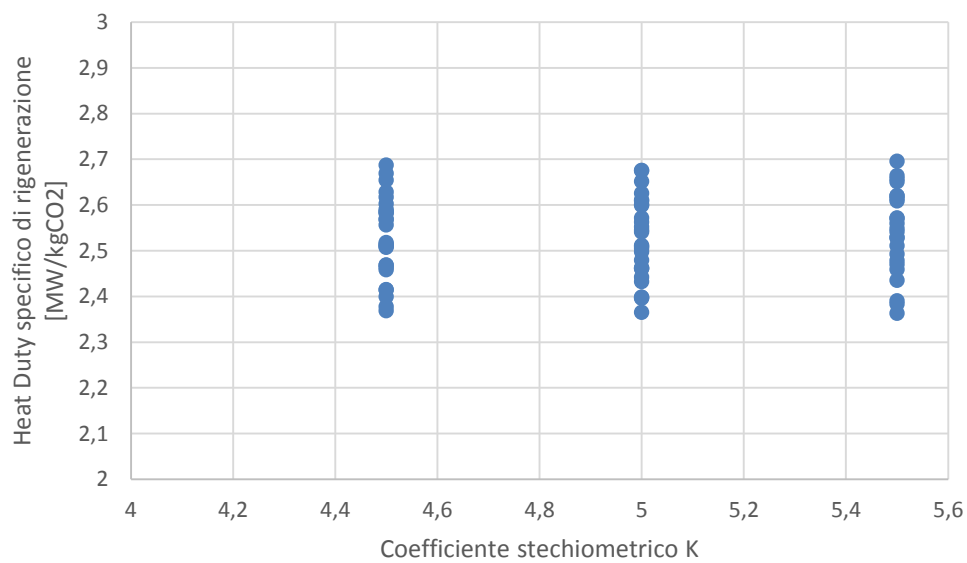
**Figura 5.10. Grafico che divide i casi per concentrazione di ammoniaca e sulle ordinate rappresenta il calore specifico totale richiesto dall'impianto.**

Una diminuzione di concentrazione di ammoniaca a parità di coefficiente stechiometrico fa aumentare la portata circolante nella sezione di assorbimento. Minori fughe allo stesso tempo riducono le portate di lavaggio in testa all'assorbitore compensando il primo effetto. Trattandosi inoltre di consumi di pompaggio tipicamente bassi questo effetto negativo sull'impianto è inferiore all'effetto positivo presentato in precedenza.

Il fattore stechiometrico  $K$  influisce principalmente sulla temperatura di rigenerazione. All'aumentare di  $K$  diminuisce la temperatura di rigenerazione come mostra il grafico in Figura 5.11. Il calore di rigenerazione e di stripping sono invece poco sensibili alla variazione di  $K$  (Figura 5.12 e Figura 5.13).

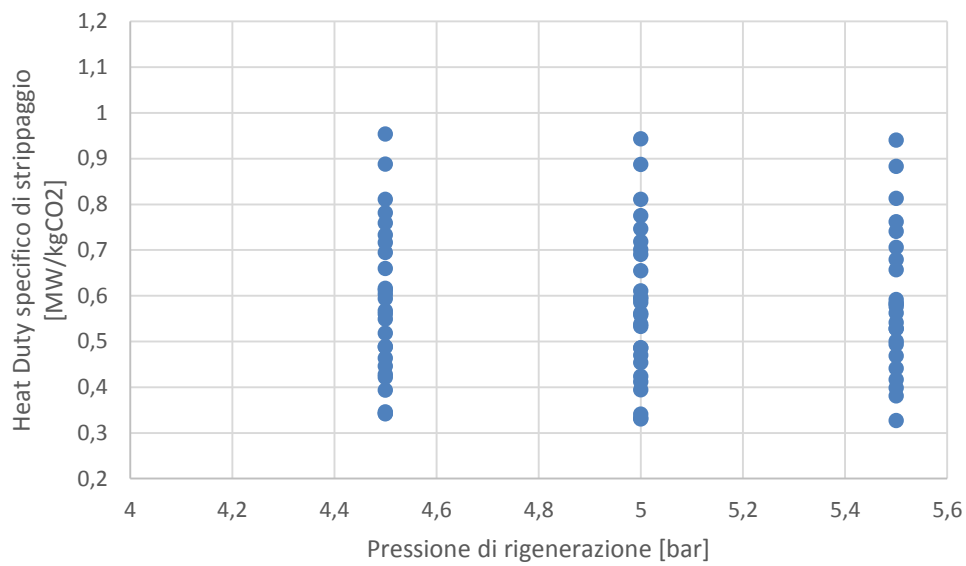


**Figura 5.11. Grafico che rappresenta l'influenza del coefficiente stechiometrico K sulla temperatura di rigenerazione.**



**Figura 5.12. Grafico che rappresenta l'influenza del coefficiente stechiometrico K sul calore specifico di rigenerazione.**

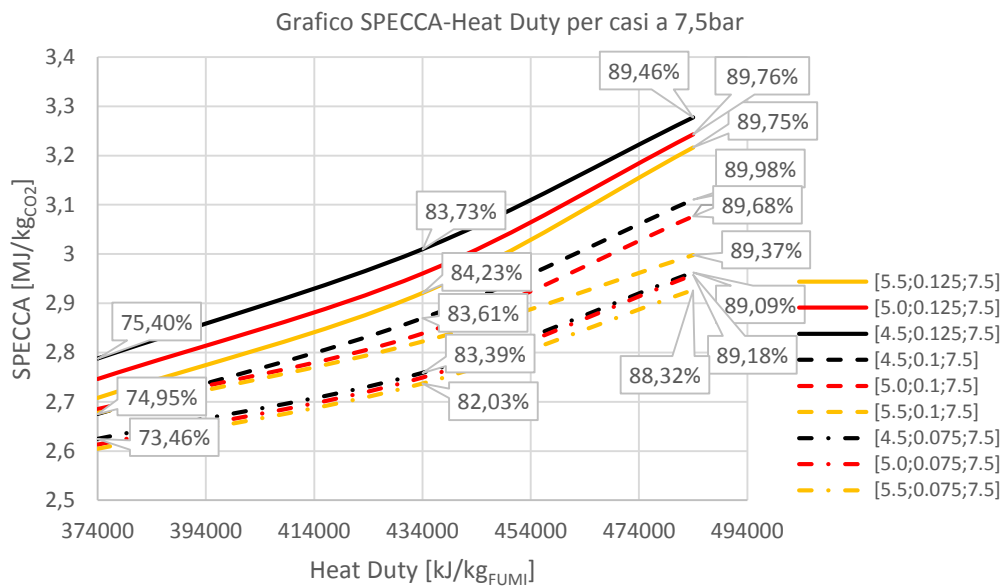
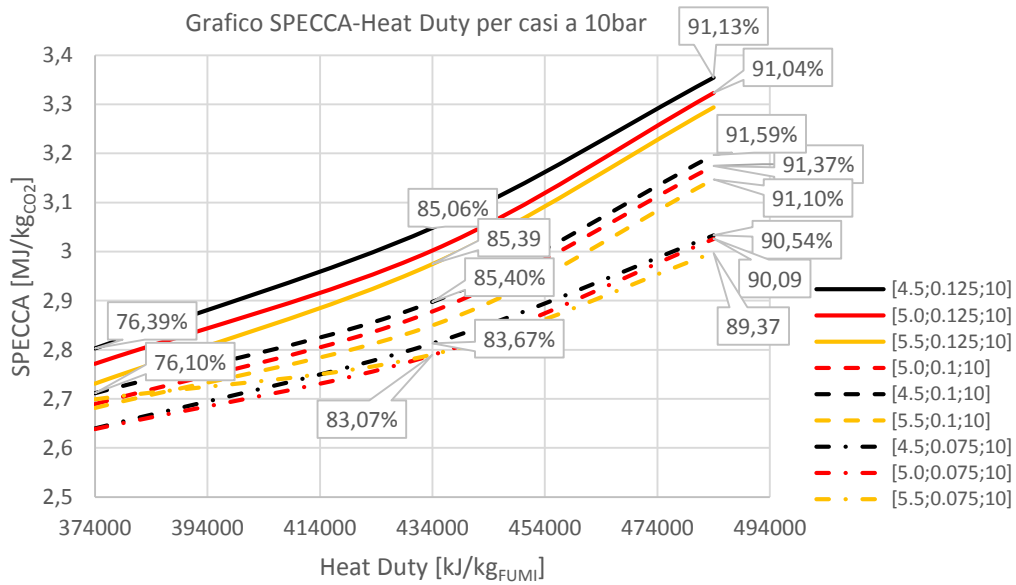


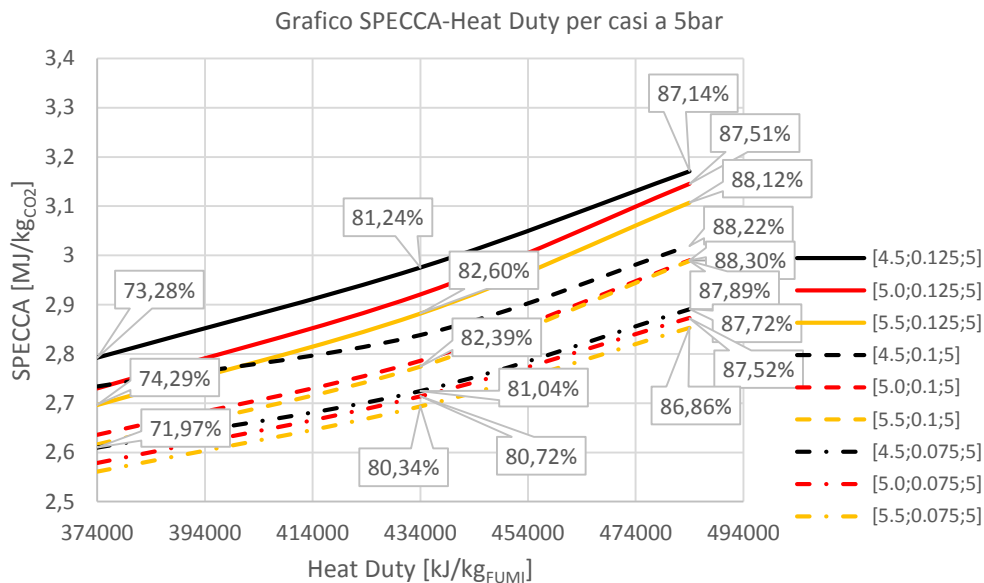


**Figura 5.13. Grafico che rappresenta l'influenza del coefficiente stechiometrico K sul calore specifico di stripping**

Al salire di K si hanno quindi effetti positivi.

La variazione di questi tre parametri in maniera combinata varia, a parità di calore di rigenerazione, il valore dell'efficienza di cattura. I grafici in Figura 5.14 mostrano gli stessi grafici già presentati a inizio paragrafo in Figura 5.3 ma con delle etichette che diano idea di come varia l'efficienza di cattura al variare dei parametri.





**Figura 5.14. Grafici SPECCA-Heat Duty a pressione costante dove in si hanno: (a) 10 bar, (b) 7,5 bar, (c) 5 bar.**

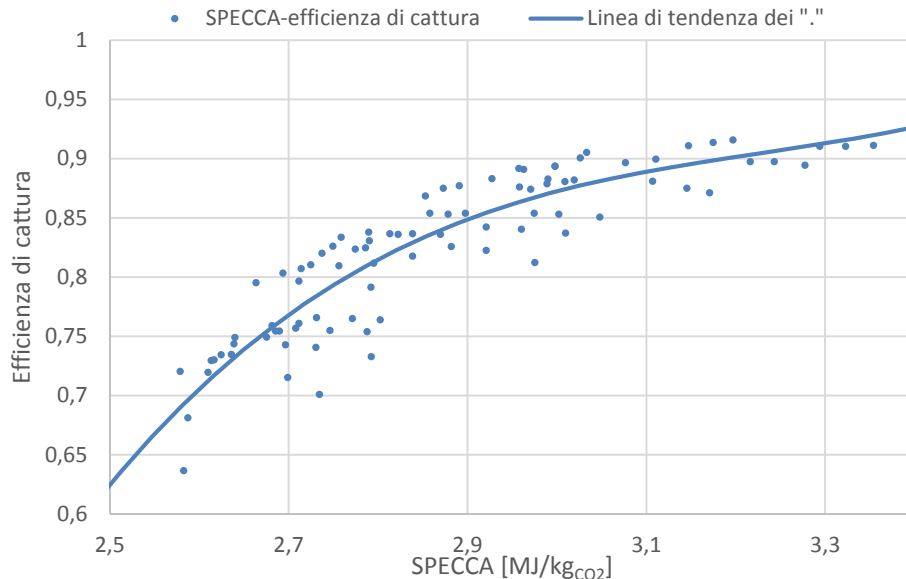
Dai grafici si nota che:

- Come anticipato al ridursi del calore di rigenerazione si abbassa il valore dell'efficienza di cattura.
- Un abbassamento della pressione di rigenerazione abbassa il valore dell'efficienza di cattura.
- Per quanto riguarda K e la concentrazione di ammoniaca è difficile predire l'influenza che essi hanno sul valore dell'efficienza di cattura.

Alla luce di ciò non è possibile determinare il regime ottimo dell'impianto poiché i casi vanno confrontati a parità di efficienza di cattura. L'analisi è stata fatta facendo variare il calore di rigenerazione e non l'efficienza di cattura allo scopo di lasciarla come parametro da ottimizzare. Si nota infatti che all'aumentare dell'efficienza di cattura lo SPECCA cresce di conseguenza. Analizzando l'andamento dei due parametri si cerca di valutare fino a che punto sarà vantaggioso spingere l'efficienza di cattura senza avere una spesa energetica troppo alta.

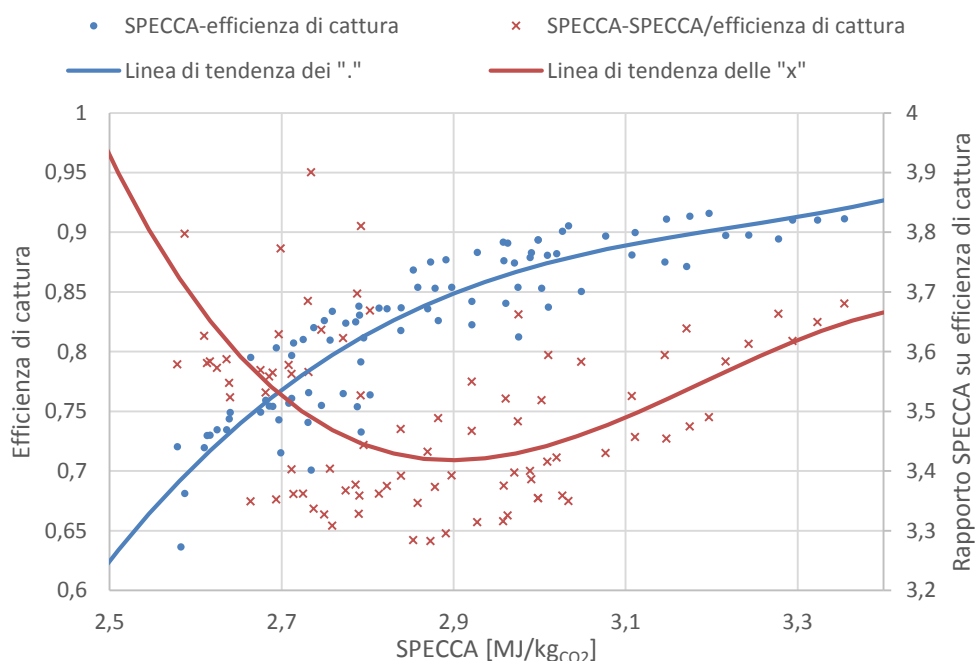
A tale scopo si sono aggiunti altri casi di analisi parametrica con calore di rigenerazione minore a 374kJ/kg<sub>fumi</sub> in modo da scendere ancor più col valore di

efficienza di cattura ed avere un intervallo di dati maggiore su cui valutare gli andamenti. In Figura 5.15 è presentato il grafico che mostra per tutti i casi analizzati il legame tra SPECCA ed efficienza di cattura.



**Figura 5.15. Grafico che rappresenta l'andamento della CCR in funzione dello SPECCA per tutti i casi analizzati dove in linea continua è rappresentato il loro polinomio interpolante.**

Dal grafico si nota chiaramente che la funzione polinomiale di regressione dei dati ha una concavità verso il basso. Si nota quindi che se nel primo tratto a un piccolo aumento di SPECCA il vantaggio sull'efficienza di cattura è grande, in seguito a grandi variazioni di SPECCA corrispondono modesti incrementi dell'efficienza di cattura. A prima vista si vede che il valore di efficienza di cattura per cui si ha un cambio di pendenza significativo invertendo quindi la tendenza per cui a un incremento di SPECCA piccolo corrispondono grandi incrementi di efficienza si ha per valori di circa l'85%. Per vedere meglio questo risultato è stato disegnato un grafico con due ascisse. Sull'ordinata di sinistra sono messi i valori dell'efficienza di cattura mentre sull'ordinata di destra si sono messi i valori del rapporto tra lo SPECCA e l'efficienza di cattura stessa (Figura 5.16).

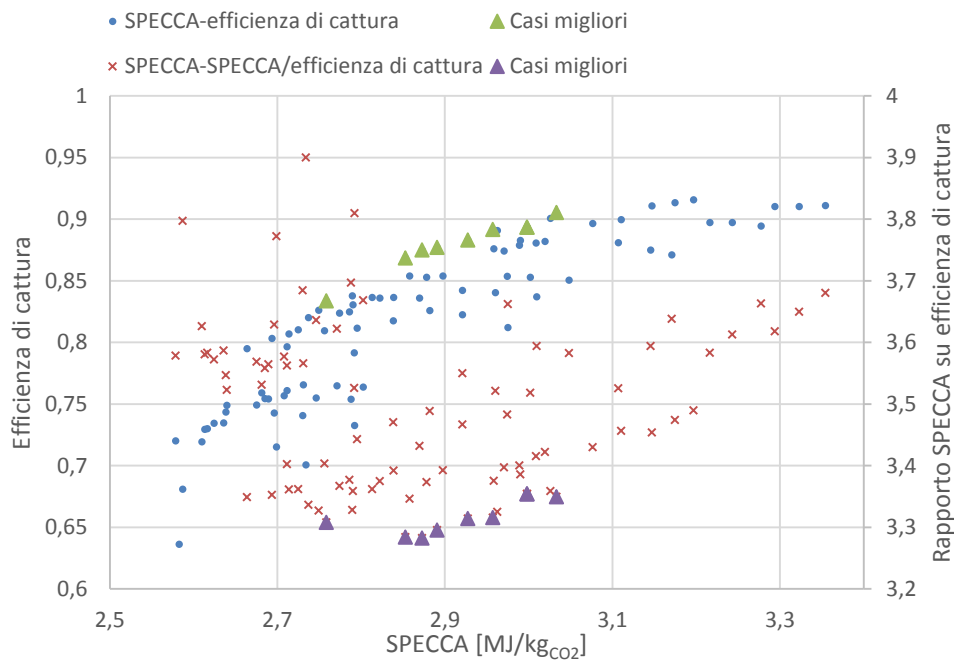


**Figura 5.16. Grafico che sovrappone all'andamento presentato nel grafico in figura 5.14 l'andamento del rapporto SPECCA/CCR in funzione dello SPECCA riportato con delle "x" per quanto riguarda i singoli casi analizzati e il loro polinomio interpolante.**

Il rapporto tra SPECCA e efficienza di cattura sta a significare quanta energia primaria bisogna sacrificare per ogni kg di anidride carbonica catturata per ogni punto di efficienza di cattura. Il minimo di questa funzione è lo SPECCA per cui si ha la massima cattura col minimo sacrificio. Come già si poteva intuire dal grafico precedente in corrispondenza dello SPECCA che individua il minimo di questa funzione interpolante corrisponde ai valore di CCR di 85%. Si decide quindi di estrapolare i casi che secondo questi grafici sono quelli più efficienti e confrontarli a valore di CCR pari all'85% dato che è il valore che minimizza la spesa energetica rispetto alla percentuale di anidride carbonica catturata. In questo modo sarà possibile valutare quale caso è effettivamente il più efficiente in termini di SPECCA.

I casi migliori da prendere in considerazione si troveranno nella parte alta della nuvola di puntini blu poiché questi sono i casi con maggior CCR rispetto allo SPECCA. Questi sono infatti anche i casi a cui corrispondono le croci "x" più basse nella nuvola di "x". Vengono quindi selezionati otto casi segnati con dei triangoli

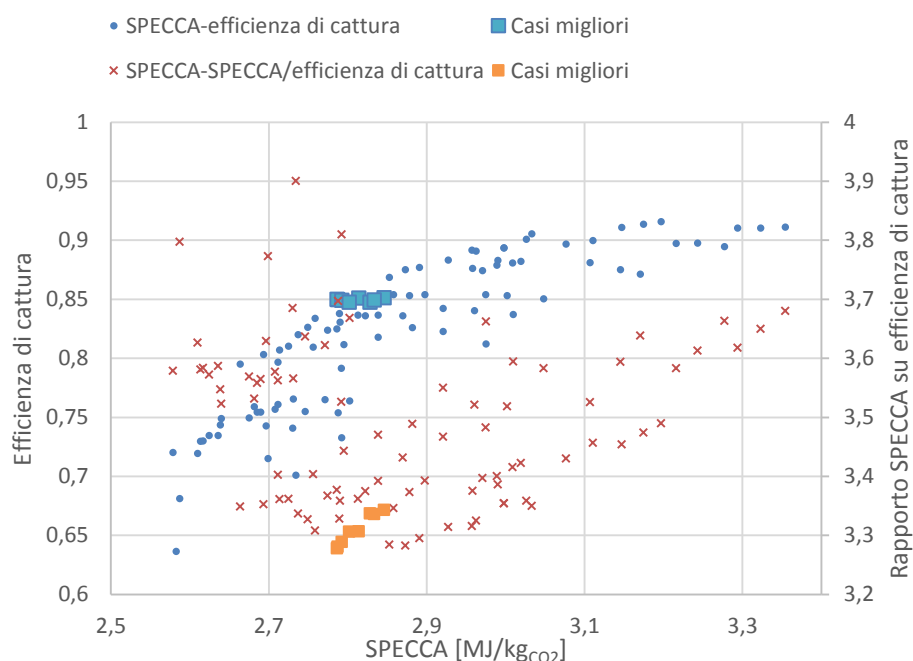
che come si nota corrispondono a valori del grafico molto promettenti. Ogni caso selezionato è individuato da una coppia di triangoli posta in verticale poiché per ogni caso è stato segnato sia il suo valore di efficienza di cattura che di SPECCA/efficienza di cattura.



**Figura 5.17. Rappresenta lo stesso grafico di figura 5.16 ma con segnalati con dei triangoli i casi migliori selezionati.**

Scelti i casi si modifica il calore di rigenerazione in modo da portare l'efficienza di cattura al valore di 85% in modo da poter effettuare un confronto diretto degli SPECCA per scegliere il migliore.

Nel grafico in Figura 5.18 sono segnati con dei quadrati i casi selezionati in precedenza con portati ad efficienza di cattura dell'85%.



**Figura 5.18.** Rappresenta lo stesso grafico di figura 5.16 ma con segnalati con dei quadrati i casi migliori selezionati nel grafico 5.17 imponendo l'efficienza di cattura all'85%.

Ovviamente il caso con SPECCA più basso è il caso migliore e corrisponde ad un set parametrico di:

- $K = 5$
- $\%NH_3 = 7,5\%$
- $Prig = 5\text{bar}$

Dato che sia il valore di  $Prig$  che la percentuale di ammoniaca sono al limite inferiore dei valori analizzati sono state effettuate altre due prove volte a determinare se in prossimità di questi valori è ragionevole pensare che ci sia un minimo.

Sono così stati analizzati i seguenti casi con i rispettivi valori di SPECCA (vedi Tabella 5.1)

**Tabella 5.1** Presentazione dei set parametrici dei nuovo casi volti a valutare se il caso ottimo selezionato dall'analisi è in prossimità di un minimo dello SPECCA.

	CASO 1.	CASO 2	CASO 3
$K [-]$	5	5	5
$\%NH_3 [-]$	7,5%	7,5%	6,0%
$P_{rig} [bar]$	5	4	5
Efficienza di cattura [-]	85%	85%	85%
<b>SPECCA</b> [MJ <sub>th</sub> /kg <sub>CO2</sub> ]	<b>2,787</b>	2,792	2,808

In tabella viene presentato come CASO 1 il caso ottimo valutato secondo la precedente analisi. Nel CASO 2 si è abbassata la pressione di rigenerazione fino a 4 bar per valutare se l'abbassamento della pressione continuava ad avere un effetto positivo sullo SPECCA. Stessa cosa è stata fatta per il CASO 3 per quanto riguarda la concentrazione di ammoniaca. Si vede che per entrambi i casi lo SPECCA aumenta potendo quindi considerare il CASO 1 il caso ottimo che minimizza il valore dello SPECCA.

### 5.3. Valutazione dell'analisi parametrica

L'analisi parametrica presentata in questo capitolo è stata fatta su un impianto semplificato. Per valutare l'attendibilità dei risultati portati dall'analisi parametrica si sono scelti il caso migliore, il caso peggiore e uno intermedio in condizioni molto diverse dai due precedenti. Se i risultati che si ottengono con la simulazione dell'impianto completo sono coerenti con quelli dell'impianto semplificato allora è ragionevole pensare che le semplificazioni eseguite per ridurre i tempi di calcolo non abbiano influito sensibilmente sulla logica di funzionamento dell'impianto e quindi sui legami tra le sue variabili.



In Figura 5.20 e Figura 5.20 i riportano l'impianto semplificato e quello completo per meglio cogliere le parti di impianto che si sono tolte nella semplificazione:

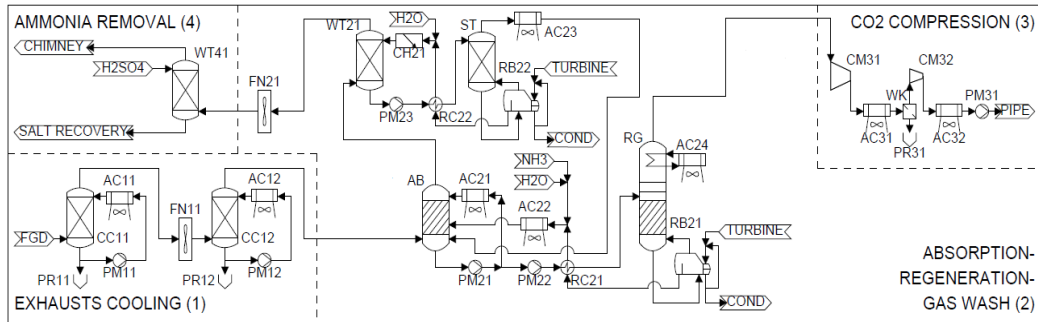


Figura 5.19. Impianto semplificato.

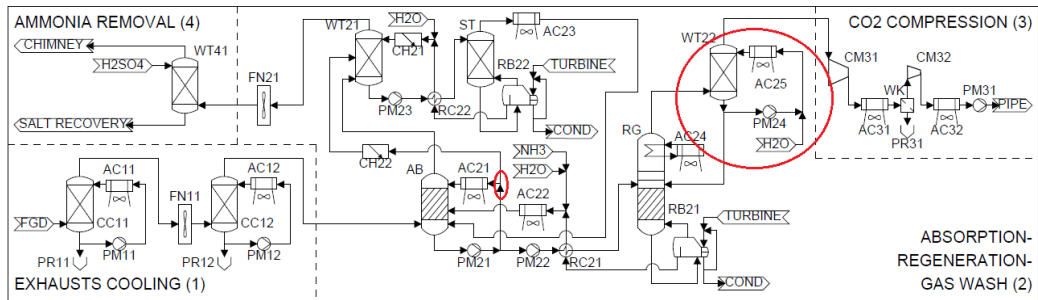


Figura 5.20. Impianto completo

In Tabella 5.2 sono presentati i casi presi in considerazione con l'impianto semplificato mentre in Tabella 5.3 gli stessi casi eseguiti con l'impianto completo.

**Tabella 5.2. Set parametrici e SPECCA dei tre casi utilizzati citati utilizzando l'impianto semplificato.**

	<i>CASO OTTIMO.</i>	<i>CASO INTERMEDIO</i>	<i>CASO PEGGIORE</i>
<i>K [-]</i>	5	5,5	4,5
<i>%NH<sub>3</sub> [-]</i>	7,5%	10,0%	12,5%
<i>P<sub>rig</sub> [bar]</i>	5	7,5	10
<i>CCR [-]</i>	85%	85%	85%
<i>SPECCA [MJ<sub>th</sub>/kg<sub>CO2</sub>]</i>	2,787	2,873	3,048

**Tabella 5.3 Set parametrici e SPECCA dei tre casi utilizzati citati utilizzando l'impianto semplificato.**

	<i>CASO OTTIMO</i>	<i>CASO INTERMEDIO</i>	<i>CASO PEGGIORE</i>
<i>K [-]</i>	5	5,5	4,5
<i>%NH<sub>3</sub> [-]</i>	7,5%	10,0%	12,5%
<i>P<sub>rig</sub> [bar]</i>	5	7,5	10
<i>CCR [-]</i>	85%	85%	85%
<i>SPECCA [MJ<sub>th</sub>/kg<sub>CO2</sub>]</i>	2,988	3,140	3,464

Come è normale aspettarsi lo SPECCA sale perché nell'impianto completo si hanno l'aggiunta di nuovi componenti di impianto che portano un maggior consumo energetico. Se si confrontano i risultati ottenuti con l'impianto semplificato e con quello completo si nota che questi sono proporzionali tra loro. Facendo il rapporto tra loro si vede che il valore non varia molto come mostrato in Tabella 5.4.

**Tabella 5.4 Rapporto tra SPECCA nel caso semplificato e SPECCA nel caso completo**

	<i>CASO OTTIMO</i>	<i>CASO INTERMEDIO</i>	<i>CASO PEGGIORE</i>
$\frac{SPECCA_{imp. semplificato}}{SPECCA_{imp. completo}} [-]$	0,933	0,915	0,880

Sembrerebbe addirittura che l'impianto completo aumenti ancor più il divario tra il caso ottimo e gli altri. Da questa verifica possiamo quindi ritenere il caso ottimo scelto un risultato attendibile



## **Capitolo 6. Simulazione impianto completo**

Determinato il punto di ottimo in seguito all'analisi parametrica, ora si può procedere con la simulazione dell'impianto completo in modo da poter dare una stima completa dei consumi dell'impianto e quindi dell'impatto energetico che ha sulla centrale a carbone USC di riferimento.

### **6.1. Analisi dei parametri secondari**

Come era stato spiegato nel paragrafo 5.1 si erano suddivisi i parametri in quattro primari e due secondari. Nel corso del capitolo 5 si è indagato il caso ottimo per quanto riguarda i quattro parametri primari tenendo fissi i parametri secondari. Ora che si sono fissati i parametri primari si può procedere con l'analisi parametrica dei parametri secondari sull'impianto completo.

Si ricordano che i parametri secondari sono:

- La frazione di ricircolo del RICH in testa all'assorbitore
- La percentuale di ammoniaca strippata nello stripper del circuito di lavaggio in testa all'assorbitore.

Nei seguenti due sotto-paragrafi si presentano le analisi per i due parametri.

#### **6.1.1. Analisi della frazione di ricircolo**

Si prende in considerazione il caso ottimo e si effettua l'analisi parametrica sulla frazione di ricircolo.

In Figura 6.1 e Figura 6.2 si riportano lo schema completo di impianto e lo schema della sezione di assorbimento:

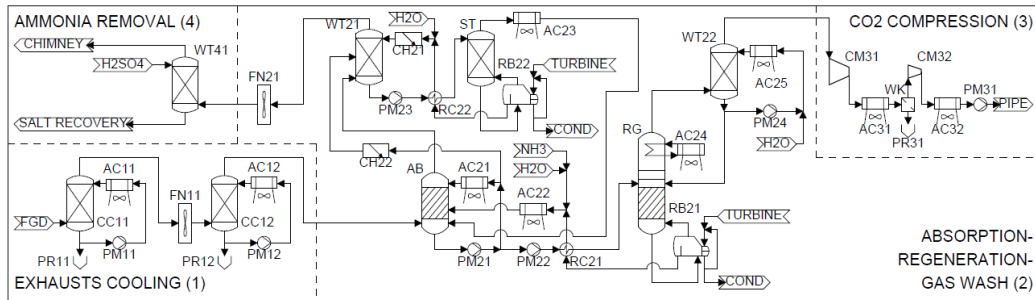


Figura 6.1. Impianto completo.

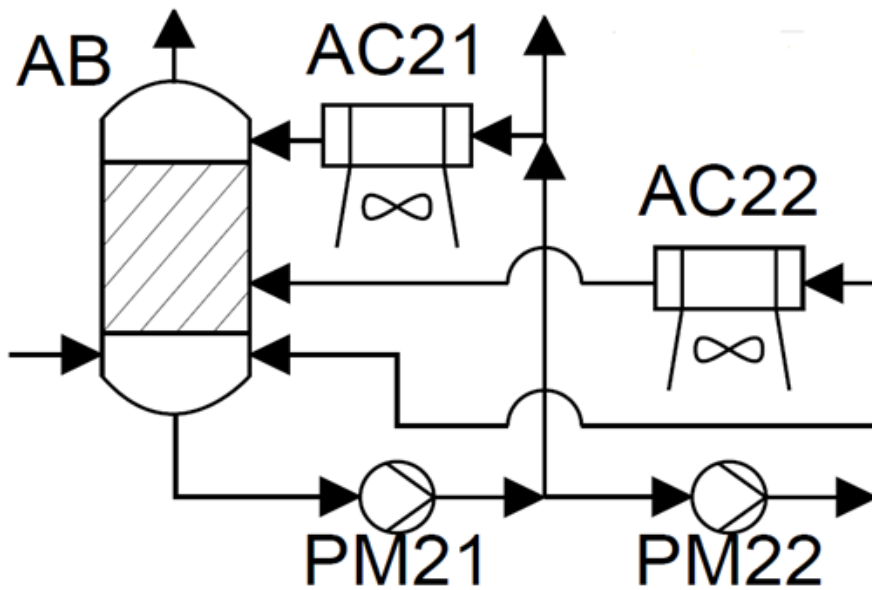
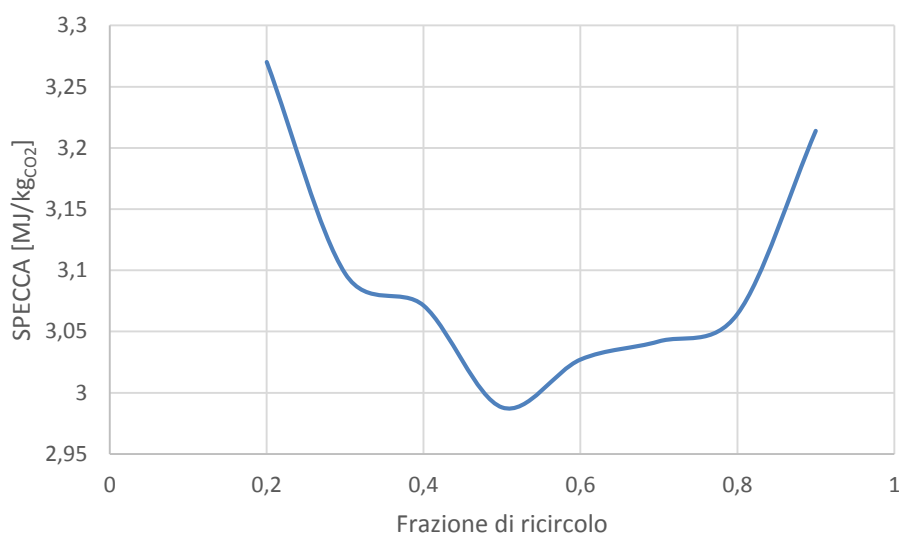


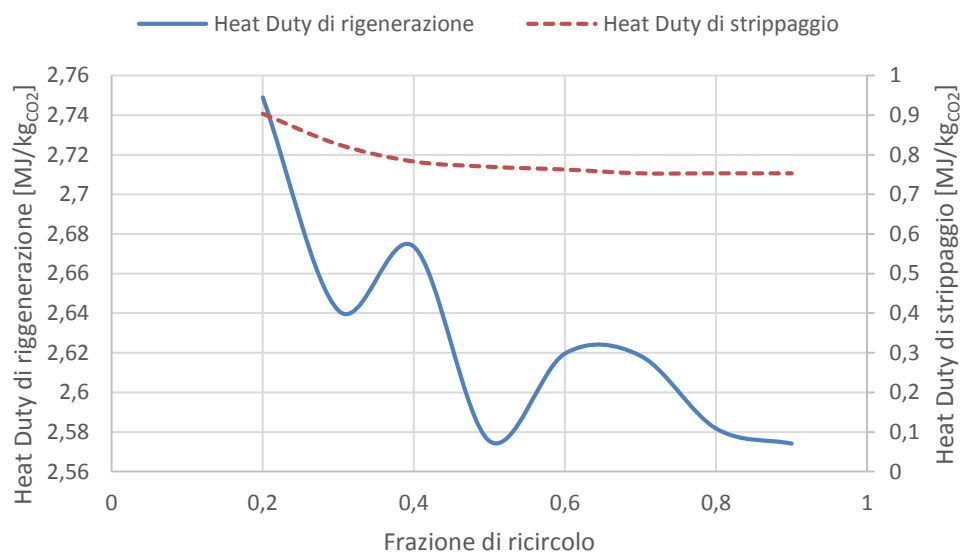
Figura 6.2. Sezione di assorbimento

Si è fatta variare la frazione di ricircolo da 0,2 a 0,9 ad intervalli di 0,1. Nel grafico in Figura 6.3 si riportano sulle ascisse i valori della frazione di ricircolo e sulle ordinate lo SPECCA:



**Figura 6.3. Grafico dello SPECCA in funzione della frazione di ricircolo**

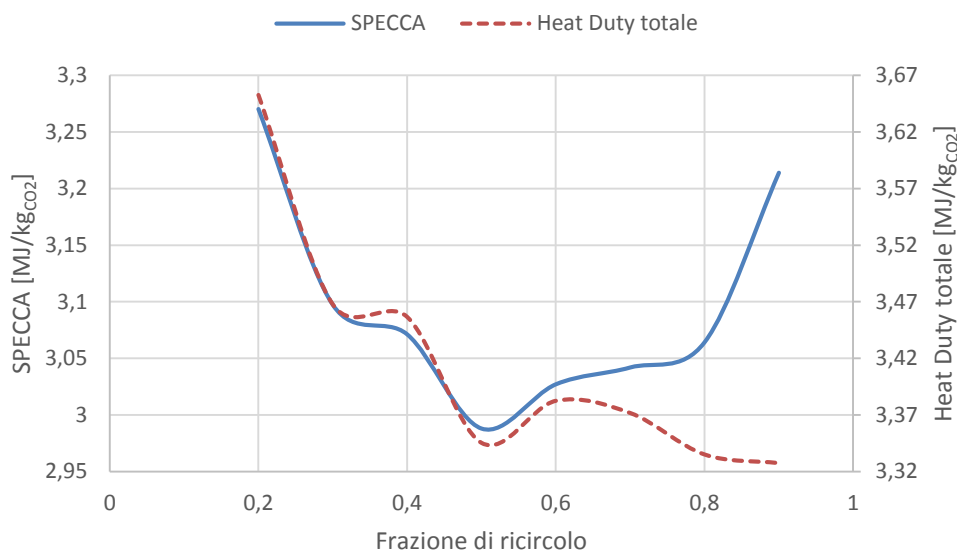
Si nota che a 0,5 si ha un punto di minimo ben marcato. Si ha infatti che per valori piccoli di ricircolo, sebbene la pompa di ricircolo consumi meno, la carica di anidride carbonica nel RICH diminuisce. Questo porta ad un incremento di calore specifico di rigenerazione dato che la soluzione LEAN uscente dal rigeneratore dovrà essere molto pura se si vuole mantenere costante l'efficienza di cattura. Inoltre con una frazione di ricircolo bassa le fughe di ammoniaca aumentano e con esse anche il calore specifico di strippaggio nel lavaggio in testa. Nel grafico in Figura 6.4 sono raffigurati gli andamenti descritti:



**Figura 6.4. Grafico che sovrappone l'andamento del Heat Duty di rigenerazione a quello di stripping in funzione della frazione di riciclo.**



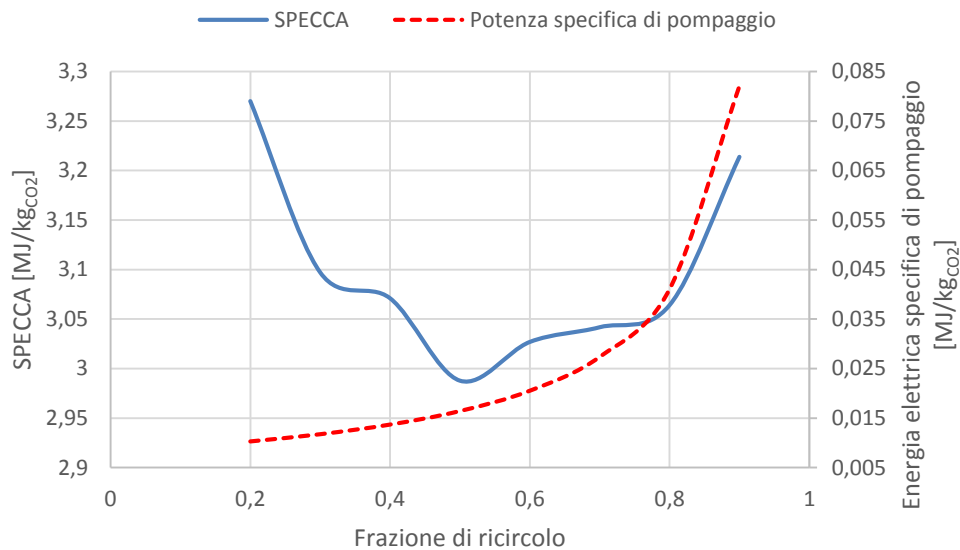
Nel grafico in Figura 6.5 invece si sovrappone la curva dell'Heat Duty totale specifico (cioè la somma dei due calori specifici rappresentati sopra) e la curva dello SPECCA:



**Figura 6.5. Grafico che sovrappone l'andamento dello SPECCA a quello dell'Heat Duty specifico totale in funzione della frazione di ricircolo.**

Si nota che fino ad un ricircolo di 0,6 gli andamenti delle due curve sono molto in sintonia. Questo significa che aumentare il ricircolo fino a 0,6 diminuisce il calore spillato in turbina con i rispettivi vantaggi in termini di consumi di energia primaria il cui andamento è rappresentato dallo SPECCA. Salendo ancora con il ricircolo le curve si allontanano. Questo accade perché aumentando il ricircolo aumenta sempre di più la portata elaborata dalla pompa PM21 (vedi Figura 6.6). Questo aumento è iperbolico ed è la ragione per cui si ha un innalzamento dello SPECCA.

Nel grafico in Figura 6.6 si riportano la curva del consumo specifico della pompa PM21 per kg di CO<sub>2</sub> catturata e l'indice SPECCA.



**Figura 6.6. Grafico che sovrappone l'andamento dello SPECCA a quello a quello dell'energia elettrica specifica di pompaggio della PM21.**

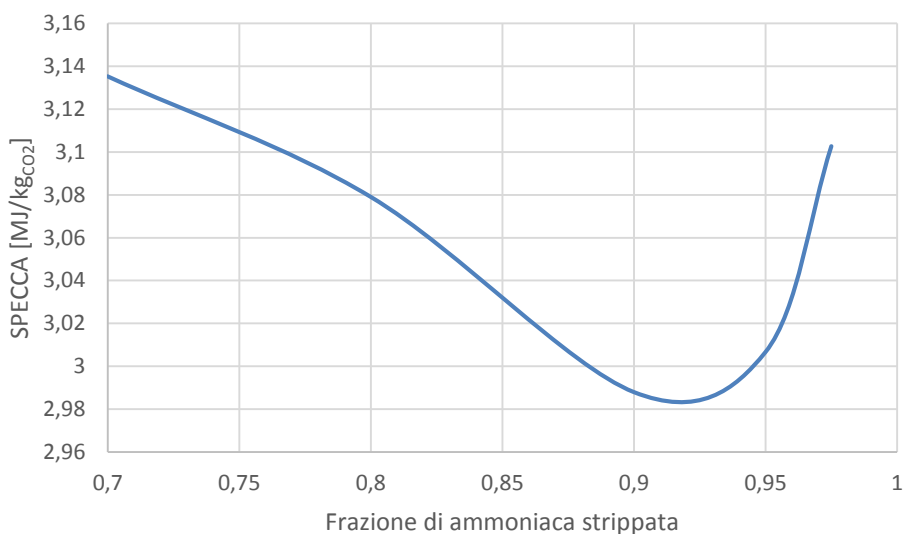
Come preannunciato si nota che per valori di ricircolo alti il consumo elettrico specifico si fa sempre più rilevante tanto da influenzare l'andamento dell'indice SPECCA.

Da questa analisi si determina il valore ottimo di ricircolo a 0,5.

### 6.1.2. Percentuale di strippaggio dell'ammoniaca

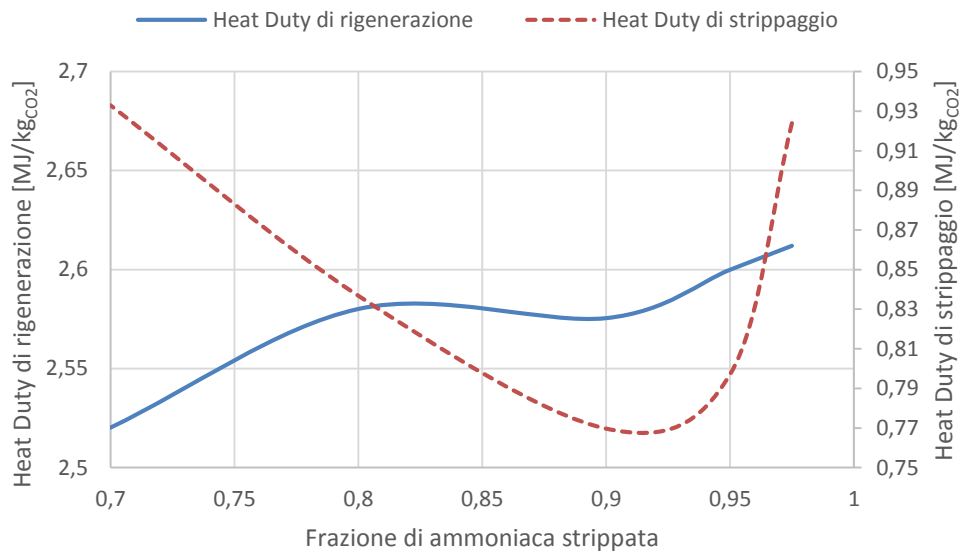
Si prende in considerazione l'impianto completo nelle condizioni ottime sia per quanto riguarda il ricircolo che i parametri primari. Si procede quindi con un'analisi parametrica facendo variare la percentuale di strippaggio di ammoniaca nel circuito di lavaggio in testa all'assorbitore. Si sono analizzati cinque casi: 70%; 80%; 90%; 95%; 97,5%.

In Figura 6.7 è presentato un grafico con la percentuale di strippaggio sulle ascisse e lo SPECCA sulle ordinate:

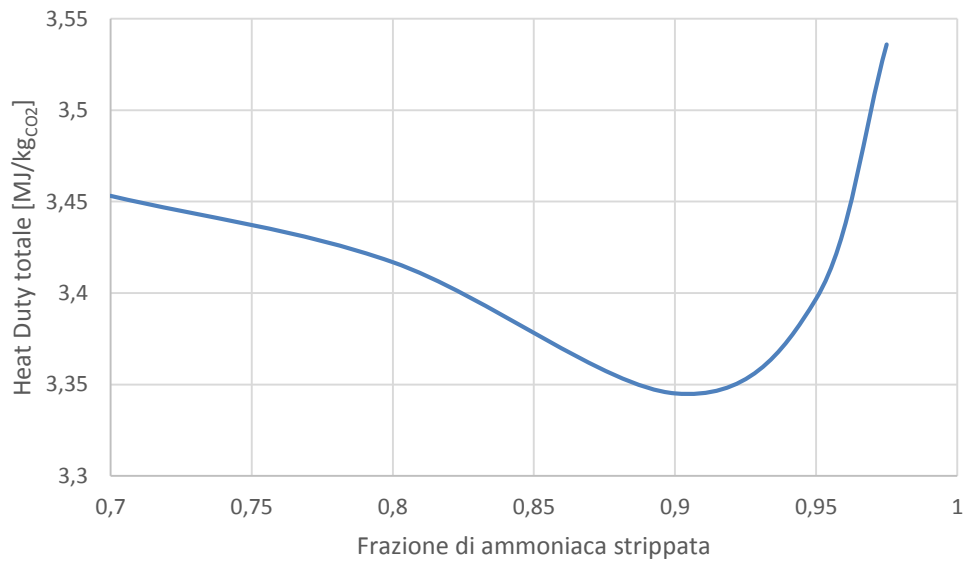


**Figura 6.7. Grafico che rappresenta l'andamento dello SPECCA al variare della frazione di ammoniaca strippata.**

Si nota che il minimo dello SPECCA si ha per il 90% di ammoniaca strippata. Si ha infatti che al diminuire dell'ammoniaca strippata, per mantenere la concentrazione di ammoniaca nei fumi in uscita al di sotto dei 130ppm bisogna aumentare l'acqua circolante nella sezione di lavaggio. Questo porta oltre ad aumentare il lavoro di pompaggio anche ad aumentare il calore allo stripper poiché cresce la quantità di soluzione da scaldare sebbene il calore che serve per far avvenire le reazioni di desorbimento dell'ammoniaca sia minore. Se ci si spinge invece a percentuali di rigenerazione troppo elevate si ha che il calore che bisogna fornire per spingere le reazioni di desorbimento verso il completamento fa evaporare grandi quantità d'acqua e a ciò consegue una grande spesa energetica. I grafici in Figura 6.8 e Figura 6.9 riportano gli andamenti del calore specifico di stripping, rigenerazione e quello totale.

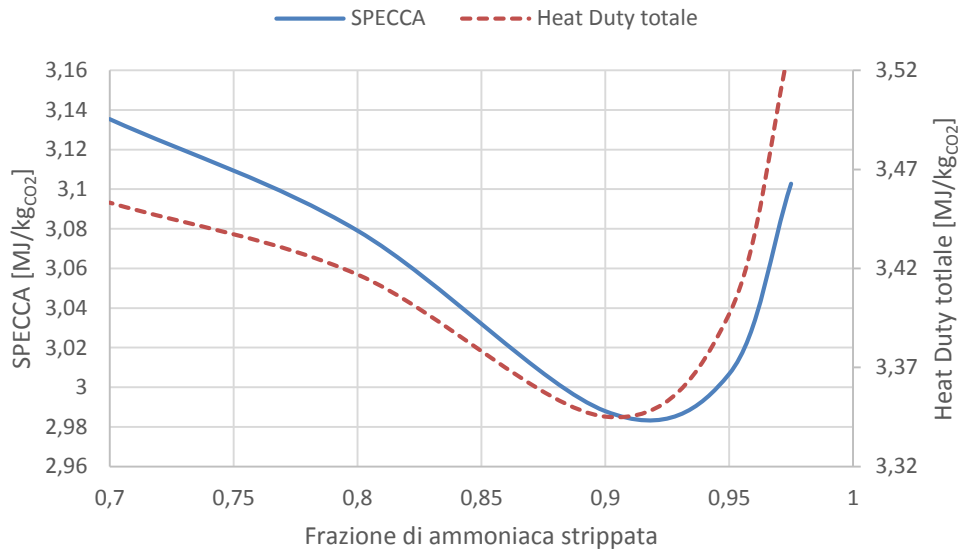


**Figura 6.8. Grafico che sovrappone l'andamento del calore specifico di rigenerazione con quello di stripping in funzione della frazione di ammoniaca strippata.**



**Figura 6.9. Grafico che raffigura l'andamento del calore specifico totale richiesto dall'impianto in funzione della frazione di ammoniaca strippata.**

Sovrapponendo il grafico dell'Heat Duty totale e dello SPECCA si nota di come le due grandezze siano strettamente correlate al variare della percentuale di rigenerazione individuando.



**Figura 6.10.** Grafico che sovrappone l'andamento dello SPECCA a quello dell'Heat Duty totale specifico in funzione della frazione di strippaggio.

Il contributo della variazione del lavoro di pompaggio è il motivo del leggero sfalsamento delle due curve.

Si giunge infine a definire quindi il valore ottimo di strippaggio di ammoniaca pari a 90%.

## 6.2. Presentazione del caso ottimo

In questo paragrafo si presentano i risultati completi trovati per il caso ottimo.

Le condizioni per cui si è trovato lo SPECCA migliore sono:

- Coefficiente stechiometrico  $K = 5$ ;
- Percentuale di ammoniaca nella soluzione iniziale = 7,5%;
- Pressione di rigenerazione = 5 bar;
- Efficienza di cattura detta anche Carbon Capture Ratio (CCR) = 85%;
- Frazione di ricircolo in testa del RICH = 0,5;

- Percentuale di stripping dell'ammoniaca nel lavaggio = 90%;

Con questo settaggio si sono ottenuti i seguenti risultati riportati in Tabella 6.1 e Tabella 6.2:

**Tabella 6.1 Consumo elettrico dei singoli componenti dell'impianto di cattura della CO<sub>2</sub> nel caso ottimo.**

Electric power, MW <sub>el</sub>	Caso 6	Electric power, MW <sub>el</sub>	Caso 6
<i>Exhaust cooling (1)</i>		<i>Power block</i>	
AC11	2,351	RB21	67,517
AC12	0,132	RB22	17,969
FN11	4,177	Subtotal	85,486
PM11	0,592	CO <sub>2</sub> Compression (3)	
PM12	0,142	AC31	0,315
Subtotal	7,394	AC32	0,954
<i>ABS-RGN-GW (2)</i>		CM31	15,248
AC21	1,900	CM32	14,782
AC22	3,695	PM31	0,650
AC23	2,075	Subtotal	31,949
AC24	1,285		
AC25	0,015		
CH21	3,706		
CH22	0,506		
FN21	3,342		
PM21	2,259		
PM22	1,121		
PM23	0,003		
PM24	0,011		
Subtotal	19.918	<b>TOTAL LOSS</b>	<b>144,747</b>

Tabella 6.2. Indici di merito dell'impianto di cattura nel caso ottimo.

<i>Indici dell'impianto</i>	<i>Valori</i>
<i>SPECCA [MJ<sub>th</sub> /kg<sub>CO2</sub>]</i>	2,988
<i>Heat Duty specifico di rigenerazione [MJ<sub>th</sub> /kg<sub>CO2</sub>]</i>	2,575
<i>Heat Duty specifico di strippaggio [MJ<sub>th</sub> /kg<sub>CO2</sub>]</i>	0,770
<i>Heat Duty totale [MJ<sub>th</sub> /kg<sub>CO2</sub>]</i>	3,345
<i>Rendimento elettrico impianto con cattura di anidride carbonica [%]</i>	36,77
<i>Potenza elettrica specifica persa [MJ<sub>el</sub> /kg<sub>CO2</sub>]</i>	1,054

Dalle tabelle sono disponibili tutti i consumi elettrici componente per componente e gli indici caratteristici dell'impianto. Confrontando i risultati ottenuti con quelli dell'articolo di Valenti et al. [3] nel Layout 2 (cioè dallo schema di impianto che più si avvicina a quello analizzato in questa tesi) si nota che aumentano sia le spese di compressione che quelle della sezione 2 dell'impianto salgono. Salgono soprattutto le perdite in turbina dovute agli spillamenti di vapore. Quest'ultimo aumento di penalizzazione è prevedibile poiché avendo una temperatura di assorbimento più alta ci sarà bisogno di una rigenerazione più spinta. Allo stesso modo avendo temperature di assorbimento più alte le fughe di ammoniaca saranno maggiori e quindi anche la spesa energetica legata allo strippaggio dell'ammoniaca nel lavaggio. Nonostante ciò il risparmio energetico dovuto alla rimozione dell'impianto frigorifero che doveva portare i fumi in condizione gelide dà un risparmio enorme tale da compensare gli incrementi di perdita precedentemente citati.

Il confronto dei risultati tra il caso portato in questo lavoro di tesi e il Layout 2 dell'articolo di Valenti et al. [3] non va però effettuato in maniera così rigorosa. I risultati di Valenti sono infatti stati trovati con un valore di cattura della CO<sub>2</sub> del 90%, condizione che come dimostrato durante l'analisi parametrica penalizza il rendimento dell'impianto se si usa lo SPECCA come indice di merito. Inoltre nelle simulazioni è stato utilizzato un modello Extended UNIQUAC meno aggiornato che quindi avrebbe potuto influire sulle differenze riscontrate.

In Tabella 6.3 sono riportati lo SPECCA del Layout 2 dell'articolo di Valenti con un impianto Chilled Ammonia e quelli presentati in questo lavoro di tesi appartenenti ad un impianto Cooled ammonia.

**Tabella 6.3 Confronto tra lo SPECCA dell'impianto Chilled ammonia e lo SPECCA dell'impianto Cooled ammonia**

	<i>Chilled Ammonia Process</i>	<i>Cooled Ammonia Process</i>
<i>SPECCA [MJ<sub>th</sub>/kg<sub>CO2</sub>]</i>	3,9	2,988

Da questo confronto si può affermare che la configurazione presentata in questo lavoro di tesi ha ragione di essere analizzata più approfonditamente.

Va inoltre detto che la valutazione del punto di ottimo dell'impianto è stato fatto in maniera piuttosto grossolana dato che la matrice di valori su cui si è effettuata l'analisi parametrica è stata piuttosto lasca. In ogni modo questo lavoro riesce ad individuare bene le condizioni ideali a cui far funzionare l'impianto lasciando però altro spazio al raffinamento dell'analisi parametrica.



## Capitolo 7. Conclusioni

In conclusione si può affermare che la cattura post-combustione con soluzione acquosa di ammoniaca porta risultati soddisfacenti. Se si confronta questa tecnologia con quella tradizionale presa di riferimento per questo genere di tecnologia, cioè la cattura che utilizza la MEA come solvente, si evincono i seguenti vantaggi:

- Minori SPECCA, 4,35 MJ/kgCO<sub>2</sub> [19] per la MEA contro 2,99 MJ/kgCO<sub>2</sub> trovato nell'analisi svolta in questo lavoro di tesi;
- Minor costo dell'ammoniaca rispetto alla MEA;
- Minori problemi di corrosione per le componenti di impianto;
- Al contrario della MEA l'ammoniaca reagisce con ossigeno ossidi di azoto e zolfo senza degradarsi ma addirittura per quanto riguarda ossidi di zolfo e d'azoto ne facilita la rimozione dai fumi.
- Nessuna formazione di composti tossici cancerogeni al contrario della MEA che può dare formazione di nitrosammine.

Per quanto riguarda invece il confronto con gli impianti di cattura post-combustione studiati fin ora utilizzando soluzione acquosa di ammoniaca in condizioni gelide si nota che, passare in condizione ambiente (cioè refrigerate con scambiatori ad aria con l'ambiente esterno), porta i seguenti effetti:

- Abbassamento dello SPECCA da un ottimo di 3,9 MJ/kgCO<sub>2</sub> [3] a 2,99 MJ/kgCO<sub>2</sub> trovato nel presente lavoro di tesi. Questo è dovuto principalmente alla grande diminuzione della spesa elettrica dovuta alla refrigerazione in condizione gelida di tutti i flussi entranti nell'assorbitore.
- Aumento del calore di rigenerazione, dato che per avere un buon livello di cattura in condizioni ambiente si dovrà spingere di più la rigenerazione del solvente.
- Non ci sono problemi di incrostazioni dovuti ai sali che si hanno invece all'uscita dell'assorbitore in condizioni gelide.
- Aumentano le fughe di ammoniaca in uscita dall'assorbitore a causa delle temperature di assorbimento più alte. A ciò è collegata direttamente

anche un aumento della spesa di strippaggio dell'ammoniaca nel lavaggio fumi in testa all'assorbitore.

Sembrerebbe quindi che portare l'assorbimento a temperatura ambiente porti un vantaggio complessivo in termini di consumi di energia primaria per chilogrammo di anidride carbonica catturata. Inoltre va considerato che uno dei grandi svantaggi che si hanno ad operare in condizione ambiente rispetto ad operare in condizioni gelide è legato alle fughe di ammoniaca dall'assorbitore e quindi l'aumento della spesa energetica del lavaggio fumi dall'ammoniaca. Questo effetto sarà tanto più marcato quanto minori sono i limiti di concentrazione di ammoniaca nei fumi. Per questo lavoro sono stati presi come limite 130ppm per poter paragonare il risultato con lo studio riportato dall'articolo [3]. I fumi vanno in seguito al lavaggio acido dove si avranno in uscita gli stessi fumi ma con 10ppm di ammoniaca e dal fondo della colonna solfato d'ammonio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Questo sale è utilizzato come fertilizzante nell'industria agricola e quindi può essere venduto per limitare i costi variabili di impianto. Bisognerebbe quindi fare a tale proposito un'analisi di mercato in modo da determinare quanto è la differenza tra il prezzo a cui può essere venduto il solfato di ammonio e il costo dei reagenti, acido solforico e ammoniaca, che andranno reintegrati nell'impianto. Si potrebbe trovare che questa differenza renda vantaggioso alzare la concentrazione di ammoniaca in uscita dalla sezione di lavaggio in testa all'assorbitore abbassando ancora di molto i costi energetici dell'impianto avvantaggiando ancor più le condizioni ambiente rispetto a quelle gelide.

## **Capitolo 8. Lavoro futuro**

Infine va detto che l'impianto nel presente lavoro di tesi è stato analizzato in maniera isolata rispetto all'impianto di potenza. Se si considerasse in maniera più completa l'integrazione dell'impianto con la centrale USC a carbone si potrebbero trovare delle situazioni impiantistiche più efficienti volte ad ottimizzare e a sfruttare a pieno tutti i flussi di calore uscenti dall'impianto di cattura come ad esempio nella linea di preriscaldamento dell'acqua del ciclo a vapore o per le utenze termiche ausiliarie alla centrale di potenza.



## Bibliografia

- [1] G. Girardi e A. Calabrò, «Tecnologie CCS: Attività di R/S/D e prospettive,» 2008.
- [2] A. Power, «Chilled Ammonia Process for CO<sub>2</sub> capture.,» 2006.
- [3] Gianluca, D. Bonalumi, E. Macchi, P. Fosbol, K. Thomsen e D. Gatti, «Alternative layouts for the carbon capture with the Chilled Ammonia Process,» 2013.
- [4] AspenTech, «<http://www.aspentech.com/products/aspen-plus.aspx>,» [Online].
- [5] K. Thomsen, «Report on upgrading the Extended Uniquac model based on existing data for the CO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system and CO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system up to 200°C/100 bar,» *Aqueos Solutions ApS, Anogegaardsvej 149, Soborg, Denmark*, 15 May 2014.
- [6] Yeh, H. Bai e A.C., «Removal of greenhouse gas by ammonia scrubbing,» *American Chemical Society*, pp. 1-2, 1997.
- [7] Kurz, Maurer e Rrumpf, «Vapor-liquid-solid equilibria in the system NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O from around 310 to 470 K: New experimental data and modelling,» *Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Universität Kaiserslautern*, 1994.
- [8] Kawazuishi, «Correlation of Vapor-Liquid Equilibria for System Ammonia-Carbon Dioxide-Water,» 1987.
- [9] U. Goppert e M. Gerd, «Vapor-liquid equilibria in aqueous solutions of ammonia and carbon dioxide at temperatures between 333K and 393K and pressure up to 7MPa,» 1987.
- [10] P. E. Holmes, M. Naaz e E. Polling, «Ion concentration in the CO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system from <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy,» *Chemical Engineering Department, University of Toledo, Ohio*, 1998.

- [11] Yeh, H.Bai e A.C., «Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO<sub>2</sub> greenhouse effect,» 1999.
- [12] McLarnon e C. R. Duncan, «Testing of Ammonia Based CO<sub>2</sub> Capture with Multi-Pollutant Control Technology,» 2009.
- [13] D. Gatti, «Confronto di schemi di impianto per la cattura dell'anidride carbonica tramite soluzione acquosa di ammoniaca in condizioni gelide.,» 2012.
- [14] S. Campanari, P. Chiesa e G. Manzolini, «CO<sub>2</sub> capture from combined cycles integrated with Molten Carbonate Fuel Cells,» 2010.
- [15] D. P. Hanak, C. Bilyok, H. Yeung e V. Manovic, «Rate-based Modelling of Chilled Ammonia Process (CAP) for CO<sub>2</sub> Capture,» 2014.
- [16] Cerimele e G. L., «Mountaineer Commercial Scale Carbon Capture and Storage Project,» 2011.
- [17] J. Black, F. Kozak e J.-F. Leandri, «CCS: Chilled Ammonia Process at the AEP Mountaineer Plant».
- [18] V. V.Darda, K. Thomsen, W. Van Well e E. H. E.H.Stenby, «Chilled ammonia process for CO<sub>2</sub> capture,» 2009.
- [19] D. Bonalumi, «Thermo-economic investigation of aqueous ammonia compared to amine carbon capture for coal-fired plants.,» 2012.
- [20] D. Gatti, *Confronto di schemi d'impianto per la cattura della anidride carbonica tramite soluzione acquosa di acqua e ammoniaca in condizioni gelide.,* 2012.
- [21] Alstom Power, «Chilled Ammonia Process for CO<sub>2</sub> capture,» 2006.
- [22] K. Thomsen e R. P., «Modeling of vapor-liquid-solid equilibrium in gas-aqueous electrolyte systems,» *Chemical Engineering Science*, 1999.

- [23] V. Darde, K. Thomsen, W. Well, D. Bonalumi, G. Valenti e E. Macchi, «Comparison of two electrolyte models for the carbon capture with aqueous ammonia,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, p. 12, 2012.





## Nomenclatura

<b><u>Sigle componenti</u></b>	Definizione, Unità di Misura
ABS (o anche AB)	Absorber
AC	Air Cooler
CM	Compressor
EC	Exhaust Cooling
FGD	Flue Gas Desulfurization
FN	Fan
HC	Hydrocyclone
HX	Heat Exchanger
LEAN	Soluzione rigenerata
PM	Pump
PR	Purge
RB	Reboiler
RCP	Heat Recovery
RGN (o anche RG)	Regenerator
RICH	Soluzione da rigenerare
STR	Stripper
WK	Water knockout
WT	Wash Tower

**Acronimi**

ASU	Air Separation Unit
CAP	Chilled Ammonia Process
CCR	Carbon Capture Ratio
CCS	Carbon Capture and Storage
COP	Coefficient Of Performance
DEA	DiEtanoloAmmine
DTU	Technical University of Denmark
EGR	Enhanced Gas Recovery
EOR	Enhanced Oil Recovery
IEA	International Energy Agency
IGCC	Integrated Gassification Combined Cycle
MDEA	MetilDiEtanolAmmina
MEA	MetilEtanolAmmina
NETL	NationalEnergyTechnnologyLaboratory
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
SPECCA	Specific Primary Energy Consumption for CO <sub>2</sub> Avoided
UNIQUAC	UNIversal QUAsi Chemical theory
VLE	Vapor-Liquid Equilibrium
WGS	Water Gas Shift

**Simboli**

$C_{NH_3}^{LEAN}$	Concentrazione di ammoniaca nel LEAN [massa/massa]
E	Emissioni specifiche di CO <sub>2</sub> [kg <sub>CO2</sub> /MWh <sub>el</sub> ]
K	Fattore stechiometrico [moli/moli]
$\eta_{el}$	Rendimento elettrico netto
%NH <sub>3</sub>	Percentuale di ammoniaca nel LEAN [massa/massa]



## Appendice 1 Indice delle figure

Figura 1.1. I grafici descrivono l'andamenti negli ultimi 800000 anni di: (a) la concentrazione di CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> ; (b) il livello del mare; (c) le forzanti climatiche.....	XVIII
Figura 1.2. Grafici che riportano l'andamento nel tempo di: (a) le temperature medie terrestri; (b) il livello medio del mare; (c) la superficie terrestre ricoperta della neve ad Aprile.....	XIX
Figura 1.3. Andamento della concentrazione di anidride carbonica in atmosfera da 400000 anni fa ad oggi.....	XX
Figura 1.4. In figura sono riportati in rosso l'andamento reale delle temperature negli anni e in grigio i modelli prendendo in considerazione solo le cause naturali (a), solo le cause antropologiche (b) e ambedue le cause (c). .....	XXI
Figura 1.5. Il grafico mostra l'incremento di ppm di CO <sub>2</sub> in atmosfera dal 1960 al 2013 segnalando come in occasione dei picchi di incremento più marcati si sia verificato il fenomeno geologico El Nino. ....	XXIII
Figura 1.6. In figura sono schematizzati i flussi di CO <sub>2</sub> naturali e di origine antropica .....	XXIV
Figura 1.7. Nel grafico di IEA pubblicato nel 2011 sono rappresentati i contributi delle varie tecnologie per ridurre le emissioni di CO <sub>2</sub> rispetto alle proiezioni di riferimento per centrare l'obiettivo dei 450ppm nel 2050.....	XXVI
Figura 1.8. In figura sono riportati degli schemi logici che descrivono i tre tipi di tecnologie CCS: (a)pre-combustione, (b)post-combustione e (c)ossi-combustione. ....	XXVIII
Figura 1.9. In figura è riportato un disegno che rappresenta schematicamente tutte le tipologie di stoccaggio pensate al giorno d'oggi.....	XXXVI
Figura 1.10. Schema d'impianto a cui ci si è ispirati per la configurazione dell'impianto analizzato nel presente lavoro di tesi [1].....	XXXVIII
Figura 1.11. Schema di impianto analizzato nel presente lavoro di tesi. ....	XXXIX
Figura 2.1. Grafico pressione parziale di CO <sub>2</sub> molalità di CO <sub>2</sub> a 313K e molalità di NH <sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 6,3. ....	50
Figura 2.2. Grafico pressione parziale di NH <sub>3</sub> molalità di CO <sub>2</sub> a 313K e molalità di NH <sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 6,3. ....	51

<b>Figura 2.3. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 313K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 11,8.....</b>	<b>51</b>
<b>Figura 2.4. Grafico pressione parziale di NH<sub>3</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 313K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 11,8.....</b>	<b>52</b>
<b>Figura 2.5. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 333K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 6,0 .....</b>	<b>52</b>
<b>Figura 2.6. Grafico pressione parziale di NH<sub>3</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 333K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 6,0 .....</b>	<b>53</b>
<b>Figura 2.7. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 333K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 11,9.....</b>	<b>53</b>
<b>Figura 2.8. Grafico pressione parziale di NH<sub>3</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 333K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 11,9 .....</b>	<b>54</b>
<b>Figura 2.9. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 353K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 6,8 .....</b>	<b>54</b>
<b>Figura 2.10. Grafico pressione parziale di NH<sub>3</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 353K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 6,8 .....</b>	<b>55</b>
<b>Figura 2.11. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 353K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 11,9 .....</b>	<b>55</b>
<b>Figura 2.12. Grafico pressione parziale di NH<sub>3</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 353K e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 11,9 .....</b>	<b>56</b>
<b>Figura 2.13. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 140°C e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 4,01 .....</b>	<b>57</b>
<b>Figura 2.14. Grafico pressione parziale di NH<sub>3</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 140°C e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 4,01.....</b>	<b>58</b>
<b>Figura 2.15. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 160°C e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 7,66 .....</b>	<b>58</b>
<b>Figura 2.16. Grafico pressione parziale di NH<sub>3</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 160°C .....</b>	<b>59</b>
<b>Figura 2.17. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 80°C e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 0,591. ....</b>	<b>60</b>
<b>Figura 2.18. Grafico pressione parziale di CO<sub>2</sub> molalità di CO<sub>2</sub> a 80°C e molalità di NH<sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 1,087. ....</b>	<b>61</b>

---

Figura 2.19. Grafico pressione parziale di CO <sub>2</sub> molalità di CO <sub>2</sub> a 100°C e molalità di NH <sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 0,95. ....	61
Figura 2.20. Grafico pressione parziale di CO <sub>2</sub> molalità di CO <sub>2</sub> a 100°C e molalità di NH <sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 1,99. ....	62
Figura 2.21. Grafico pressione parziale di CO <sub>2</sub> molalità di CO <sub>2</sub> a 120°C e molalità di NH <sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 0,7. ....	62
Figura 2.22. Grafico pressione parziale di CO <sub>2</sub> molalità di CO <sub>2</sub> a 120°C e molalità di NH <sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 1,83. ....	63
Figura 2.23. Grafico pressione parziale di CO <sub>2</sub> molalità di CO <sub>2</sub> a 80°C e molalità di NH <sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 5,93. ....	64
Figura 2.24. Grafico pressione parziale di NH <sub>3</sub> molalità di CO <sub>2</sub> a 80°C e molalità di NH <sub>3</sub> nella carica iniziale pari a 5,93. ....	64
Figura 3.1. Schema di cattura presentato nell'articolo di Bai e Yeh [7]. ....	70
Figura 3.2. Grafico che presenta in alto la CO <sub>2</sub> catturata per kg di NH <sub>3</sub> in [kg <sub>CO2</sub> / kg <sub>NH3</sub> ] mentre in basso la CO <sub>2</sub> catturata per kg di MEA in [kg <sub>CO2</sub> / kg <sub>NH3</sub> ] [11]. ....	72
Figura 3.3. Schema di impianto Ammonia based CO <sub>2</sub> capture with Multi-pollutant control technology presentato nell'articolo di Cristopher R. McLarnon e Joanna L. Duncan [12]. ....	73
Figura 3.4. Schemi d'impianto presentati nella pubblicazione di Valenti et al. [1]. ....	76
Figura 3.5. Grafico che descrive l'andamento del calore di rigenerazione al variare del CO <sub>2</sub> loading per tre valori diversi di concentrazione iniziale di ammoniaca nel LEAN [15]. ....	80
Figura 3.6. Grafico che descrive l'andamento della richiesta elettrica del frigorifero al variare del CO <sub>2</sub> loading per tre valori diversi di concentrazione iniziale di ammoniaca nel LEAN [15]. ....	81
Figura 4.1. Schema di impianto a cui ci si è ispirati per la configurazione analizzata nel presente lavoro di tesi. ....	83
Figura 4.2. Schema di impianto analizzato nel presente lavoro di tesi. ....	83
Figura 4.3. Sezione di raffreddamento fumi. ....	87
Figura 4.4. Sezione di assorbimento. ....	90
Figura 4.5. Sezione di rigenerazione. ....	93
Figura 4.6. Sezione di lavaggio in testa all'assorbitore. ....	96

<b>Figura 4.7. Sezione di lavaggio in testa al rigeneratore. ....</b>	<b>99</b>
<b>Figura 4.8. Sezionie di compressione. ....</b>	<b>101</b>
<b>Figura 4.9. Sezione di lavaggio con acido solforico. ....</b>	<b>103</b>
<b>Figura 5.1. Impianto semplificato utilizzato per l’analisi parametrica.....</b>	<b>108</b>
<b>Figura 5.2. Impianto completo. ....</b>	<b>108</b>
<b>Figura 5.3. Grafici SPECCA-Heat Duty a tre diverse pressioni: (a) 10 bar, (b) 7,5 bar, (c) 5 bar.....</b>	<b>112</b>
<b>Figura 5.4 Grafici dove vengono riportati tutti i valori dell’analisi parametrica divisi per i tre livelli di pressione sulle ascisse mentre sulle ordinate si ha: (a) la temperatura di rigenerazione, (b) l’energia specifica di compressione della CO<sub>2</sub> e (c) il calore specifico di rigenerazione.....</b>	<b>114</b>
<b>Figura 5.5. Grafico pressione di rigenerazione e perdita elettrica in turbina per tutti i casi analizzati. ....</b>	<b>116</b>
<b>Figura 5.6 Grafico dei consumi elettrici di compressione e dello spillamento in turbina al variare della pressione di rigenerazione. ....</b>	<b>116</b>
<b>Figura 5.7. Grafico dove si riportano tutti i casi analizzati dividendoli in base alla concentrazione di ammoniacca riportando sulle ordinate il calore specifico di strippaggio. ....</b>	<b>117</b>
<b>Figura 5.8. Grafico che divide i casi per concentrazione di ammoniacca e sulle ordinate rappresenta il calore specifico di rigenerazione. ....</b>	<b>118</b>
<b>Figura 5.9. Grafico che divide i casi per concentrazione di ammoniacca e sulle ordinate rappresenta la temperatura di rigenerazione.....</b>	<b>118</b>
<b>Figura 5.10. Grafico che divide i casi per concentrazione di ammoniacca e sulle ordinate rappresenta il calore specifico totale richiesto dall’impianto. ....</b>	<b>119</b>
<b>Figura 5.11. Grafico che rappresenta l’influenza del coefficiente stechiometrico K sulla temperatura di rigenerazione.....</b>	<b>120</b>
<b>Figura 5.12. Grafico che rappresenta l’influenza del coefficiente stechiometrico K sul calore specifico di rigenerazione. ....</b>	<b>120</b>
<b>Figura 5.13. Grafico che rappresenta l’influenza del coefficiente stechiometrico K sul calore specifico di strippaggio .....</b>	<b>121</b>
<b>Figura 5.14. Grafici SPECCA-Heat Duty a pressione costante dove in si hanno: (a) 10 bar, (b) 7,5 bar, (c) 5 bar.....</b>	<b>123</b>



---

Figura 5.15. Grafico che rappresenta l'andamento della CCR in funzione dello SPECCA per tutti i casi analizzati dove in linea continua è rappresentato il loro polinomio interpolante.....	124
Figura 5.16. Grafico che sovrappone all'andamento presentato nel grafico in figura 5.14 l'andamento del rapporto SPECCA/CCR in funzione dello SPECCA riportato con delle "x" per quanto riguarda i singoli casi analizzati e il loro polinomio interpolante. ....	125
Figura 5.17. Rappresenta lo stesso grafico di figura 5.16 ma con segnalati con dei triangoli i casi migliori selezionati. ....	126
Figura 5.18. Rappresenta lo stesso grafico di figura 5.16 ma con segnalati con dei quadrati i casi migliori selezionati nel grafico 5.17 imponendo l'efficienza di cattura all'85%.....	127
Figura 5.19. Impianto semplificato.....	129
Figura 5.20. Impianto completo .....	129
Figura 6.1. Impianto completo.....	134
Figura 6.2. Sezione di assorbimento .....	134
Figura 6.3. Grafico dello SPECCA in funzione della frazione di ricircolo .....	135
Figura 6.4. Grafico che sovrappone l'andamento del Heat Duty di rigenerazione a quello di strippaggio in funzione della frazione di ricircolo.....	136
Figura 6.5. Grafico che sovrappone l'andamento dello SPECCA a quello dell'Heat Duty specifico totale in funzione della frazione di ricircolo. ....	137
Figura 6.6. Grafico che sovrappone l'andamento dello SPECCA a quello a quello dell'energia elettrica specifica di pompaggio della PM21.....	138
Figura 6.7. Grafico che rappresenta l'andamento dello SPECCA al variare della frazione di ammoniaca strippata.....	139
Figura 6.8. Grafico che sovrappone l'andamento del calore specifico di rigenerazione con quello di strippaggio in funzione della frazione di ammoniaca strippata. ....	140
Figura 6.9. Grafico che raffigura l'andamento del calore specifico totale richiesto dall'impianto in funzione della frazione di ammoniaca strippata. ....	140
Figura 6.10. Grafico che sovrappone l'andamento dello SPECCA a quello dell'Heat Duty totale specifico in funzione della frazione di strippaggio.....	141

## Appendice 2 Indice delle tabelle

Tabella 2.1. Tabelle dove si riportano i casi analizzati. In rosso sono evidenziati i valori aventi errore relativo maggiore all'1%.....	47
Tabella 2.2. Le concentrazioni sono in moli per litro di solvente e i valori sperimentali e numerici sono stati trovati alla temperatura di 25°C .....	66
Tabella 3.1. Confronto tra risultati Ammonia based CO <sub>2</sub> capture with Multi-pollutant control technology con MEA e con NH <sub>3</sub> [12].....	74
Tabella 3.2. Confronto tra risultati Ammonia based CO <sub>2</sub> capture with Multi-pollutant control technology con MEA e con NH <sub>3</sub> [12].....	74
Tabella 3.3. Risultati presentati nell'articolo di Valenti et al. [1]. .....	78
Tabella 3.4. Confronto tra dati sperimentali tratti da un impianto pilota e quelli della simulazione in Aspen Plus, dati di Hanak et al. [15].....	79
Tabella 3.5. Parametri fissati per l'analisi parametrica dell'impianto presentata nell'articolo [15]. .....	80
Tabella 4.1. Riporta i valori presi per fare le simulazioni dell'impianto Cooled ammonia.....	86
Tabella 4.2 Composizione dei gas entranti nell'isola di assorbimento dell'anidride carbonica.....	87
Tabella 4.3 Valori della prevalenza fornita dalle pompe e il ventilatore e temperatura di uscita dei fumi dai direct contact cooler.....	89
Tabella 4.4 Razioni chimiche coinvolte nel processo di assorbimento considerate nel modello termodinamico.....	91
Tabella 5.1 Presentazione dei set parametrici dei nuovo casi volti a valutare se il caso ottimo selezionato dall'analisi è in prossimità di un minimo dello SPECCA.....	128
Tabella 5.2. Set parametrici e SPECCA dei tre casi utilizzati citati utilizzando l'impianto semplificato.....	130
Tabella 5.3 Set parametrici e SPECCA dei tre casi utilizzati citati utilizzando l'impianto semplificato.....	130
Tabella 5.4 Rapporto tra SPECCA nel caso semplificato e SPECCA nel caso completo .....	131

<b>Tabella 6.1 Consumo elettrico dei singoli componenti dell'impianto di cattura della CO<sub>2</sub> nel caso ottimo.....</b>	<b>142</b>
<b>Tabella 6.2. Indici di merito dell'impianto di cattura nel caso ottimo. ....</b>	<b>143</b>
<b>Tabella 6.3 Confronto tra lo SPECCA dell'impianto Chilled ammonia e lo SPECCA dell'impianto Cooled ammonia.....</b>	<b>144</b>