

**ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA**

---

**SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA**

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DI  
PROCESSO**

*DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, CHIMICA,  
AMBIENTALE E DEI MATERIALI - DICAM*

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE**

in

Progettazione di Apparecchiature ed Impianti M

**TROUBLESHOOTING DI UN IMPIANTO DI DISIDRATAZIONE DI  
GAS NATURALE: UN CASO DI STUDIO**

CANDIDATO

Alessandro Pitò

RELATORE

Chiar.mo Prof. Alessandro Paglianti

CORRELATORE

Ing. Loris Zannoni

Prof. Alessandro Tugnoli

Anno Accademico 2015/16

Sessione I



# SOMMARIO

---

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>1</b>   | <b>INTRODUZIONE</b>                                 | <b>4</b>   |
| <b>2</b>   | <b>DISIDRATAZIONE DI GAS NATURALE</b>               | <b>7</b>   |
| <b>2.1</b> | <b>DISIDRATAZIONE CON GLICOLE TRIETILENICO</b>      | <b>9</b>   |
| 2.1.1      | PARAMETRI DI PROGETTAZIONE                          | 12         |
| 2.1.2      | AUMENTO DELLA PUREZZA DI TEG                        | 15         |
| <b>3</b>   | <b>CASO DI STUDIO</b>                               | <b>21</b>  |
| <b>3.1</b> | <b>INDIVIDUAZIONE “COLLO DI BOTTIGLIA”</b>          | <b>23</b>  |
| <b>3.2</b> | <b>COLONNA DI RIGENERAZIONE</b>                     | <b>25</b>  |
| 3.2.1      | COLONNA   | 26         |
| 3.2.2      | REBOILER  | 30         |
| 3.2.3      | CONDENSATORE  | 32         |
| <b>3.3</b> | <b>POSSIBILI CAUSE DI MALFUNZIONAMENTO</b>          | <b>35</b>  |
| 3.3.1      | TRASFERIMENTO DI MATERIA                            | 35         |
| 3.3.2      | FLUIDODINAMICA                                      | 40         |
| 3.3.3      | FOAMING   | 44         |
| 3.3.4      | ANALISI DI LABORATORIO                              | 50         |
| <b>4</b>   | <b>SOLUZIONI</b>                                    | <b>57</b>  |
| <b>4.1</b> | <b>STRIPPING DEI GAS ACIDI</b>                      | <b>58</b>  |
| 4.1.1      | COLONNA   | 61         |
| 4.1.2      | SCAMBIATORI DI CALORE                               | 64         |
| 4.1.3      | POMPA DI RICIRCOLO                                  | 67         |
| 4.1.4      | VALUTAZIONE ECONOMICA ( $\pm 30\%$ )                | 67         |
| 4.1.5      | OTTIMIZZAZIONI                                      | 74         |
| <b>4.2</b> | <b>SEPARATORE GAS-LIQUIDO</b>                       | <b>75</b>  |
| 4.2.1      | CICLONE TANGENZIALE                                 | 77         |
| 4.2.2      | PERFORMANCE   | 80         |
| 4.2.3      | OTTIMIZZAZIONI                                      | 84         |
| <b>4.3</b> | <b>METODI DI IDENTIFICAZIONE SCHIUME IN COLONNA</b> | <b>86</b>  |
| <b>4.4</b> | <b>CONSIDERAZIONI FINALI</b>                        | <b>91</b>  |
| <b>5</b>   | <b>CONCLUSIONI</b>                                  | <b>94</b>  |
| <b>6</b>   | <b>BIBLIOGRAFIA</b>                                 | <b>97</b>  |
|            | <b>APPENDICE A - SOFTWARE</b>                       | <b>101</b> |





# 1 INTRODUZIONE

---

Il principale componente non idrocarburico contenuto nel gas naturale è l'acqua che viene rimossa mediante assorbimento con glicole trietilenico, il processo di trattamento più comune nella produzione di gas naturale. Mentre la presenza di acqua libera in un olio è accettabile se in quantità ridotte, nel gas questo componente deve essere rimosso totalmente, per evitare la formazione di condensa nelle condizioni di trasporto e di distribuzione più critiche cioè a pressione elevata e a bassa temperatura.

Obiettivo di questa tesi è l'analisi delle cause e dei fenomeni che portano a rilevanti perdite di glicole (TEG) in impianti di disidratazione del gas naturale operanti con elevate concentrazioni di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  nel gas di processo. Le perdite, in relazione alle diverse condizioni operative e concentrazioni dei gas menzionati, possono arrivare a raggiungere valori pari a 3-4 volte l'entità attesa, con punte che raggiungono 10 volte tali valori.

Le riserve di gas naturale di tutto il mondo sono abbondanti, un totale di circa 180.000 miliardi metri cubi. Tuttavia, quasi il 40% risultano inutilizzate in quanto contengono concentrazioni di anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) e idrogeno solfuro ( $\text{H}_2\text{S}$ ) che pongono ostacoli al loro sviluppo viste le loro caratteristiche tossiche e corrosive. Fino a poco tempo fa infatti, i costi di trattamento per rimuovere questi elementi e dei materiali resistenti alla corrosione necessari risultavano troppo alti per rendere il gas naturale acido commercialmente valido. Tuttavia, l'aumento della domanda e il miglioramento della tecnologia stanno invertendo questa tendenza [1]. Per questo motivo lo studio delle cause che portano a inefficienze negli impianti di disidratazione in presenza di gas acidi risulta avere una certa rilevanza in ambito industriale.

Il lavoro di tesi è stato focalizzato su un impianto attualmente in esercizio, situato in Arabia Saudita. L'attività è stata condotta presso la Comart di Ravenna, azienda specializzata nella progettazione di impianti nel settore Oil&Gas.

Inizialmente verranno presentate le caratteristiche di un impianto di disidratazione di gas naturale mediante assorbimento con glicole trietilenico. Dopo l'analisi delle possibili fonti di perdita, la colonna di alimentazione del ribollitore (Still Column) e il relativo condensatore, sulla base dei dati operativi degli impianti, sembra essere il punto su cui si concentrano le perdite. Vengono presentati i dettagli costruttivi di tale colonna al fine di determinarne i possibili malfunzionamenti.

Scopo della tesi sarà l'identificazione, partendo dall'attuale configurazione dell'impianto, delle cause che portano a tali valori di perdite e l'individuazione di una configurazione colonna - condensatore (con eventuali altri equipment necessari) in grado di minimizzare le perdite contenendo al minimo i costi aggiuntivi della soluzione.



## 2 DISIDRATAZIONE DI GAS NATURALE

---

Il gas naturale estratto da giacimenti contiene idrocarburi superiori, dalle paraffine agli aromatici, ai nafteni; non contiene invece, al contrario dei gas di raffineria e di sintesi, le olefine. Esso presenta concentrazioni molto variabili di altri gas a seconda della posizione geografica del giacimento che possono conferirgli caratteristiche negative sia per il trasporto sia per la distribuzione.

Esso può contenere gas inerti come azoto,  $N_2$ , ed elio, He. In generale la loro presenza è accettabile entro i limiti di variabilità del potere calorifico. Spesso il gas naturale contiene biossido di carbonio,  $CO_2$ , e questo composto è tollerato a valori più o meno elevati, previa disidratazione del gas stesso; esso infatti può conferire una notevole acidità al gas combinandosi con l'eventuale acqua di condensa. Non è invece tollerata la presenza di solfuro di idrogeno,  $H_2S$ , che spesso è presente nel gas insieme ad altri composti solforati come i mercaptani. Mentre il contenuto del primo composto deve essere ridotto a valori trascurabili a causa della sua tossicità, il contenuto limite di altri composti solforati (zolfo totale) è più elevato [2].

Il gas naturale estratto da giacimenti si trova ad essere quasi sempre saturo di vapore d'acqua. In funzione delle condizioni nelle tubazioni del sistema di trasporto del gas, il vapore acqueo presente nel gas naturale estratto dai giacimenti, può condensare in seguito ad abbassamento della temperatura dovuto ad abbassamento della pressione di esercizio o a fattori ambientali (ad esempio il caso delle condotte sottomarine dove il fluido raggiunge la temperatura dell'acqua che circonda la condotta), generando un flusso bifasico nelle tubazioni e possibili problemi di corrosione, specialmente se la concentrazione di gas acidi risulta essere particolarmente alta.

In aggiunta ai problemi di corrosione, la presenza di una fase acquosa liquida può portare alla formazione di composti clatrati (idrati in cui le molecole ospiti sono costituite dagli idrocarburi leggeri presenti nel gas naturale e da diverse molecole inorganiche, fra le quali i composti acidi come l' $H_2S$  e la  $CO_2$ ) che, essendo solidi, possono dare gravi problemi alle tubazioni e alle apparecchiature coinvolte nel sistema di trasporto e trattamento del gas naturale.

Nei casi in cui il gas naturale debba essere usato come combustibile, l'eccessiva presenza di acqua ne riduce il potere calorifero. Per tutti questi motivi, quindi, il gas naturale deve essere sottoposto a processi di disidratazione per ridurre adeguatamente la concentrazione di acqua.

Esistono vari metodi per la rimozione dell'acqua dal gas naturale e la scelta del processo ottimale dipende dai limiti accettabili del contenuto di acqua in funzione dell'utilizzo finale del gas naturale. Ad esempio nelle tubazioni per il trasporto del gas un contenuto di acqua di 96-160 kg/MMm<sup>3</sup>, corrispondente ad una temperatura di dew point di -2/-9 °C, è ritenuto accettabile mentre per stoccaggi in serbatoi sottomarini o in linee con alte perdite di carico bisogna raggiungere temperature di dew point di circa -40°C. [3]

I processi più utilizzati sono:

- *Adsorbimento*: Si utilizzano allumina, silice o setacci molecolari. Questo processo fornisce una elevata rimozione di acqua ma risulta molto oneroso sia per i costi operativi che per il capitale fisso e viene, quindi, utilizzato soltanto per gas con alta concentrazione di H<sub>2</sub>S o in presenza di ossigeno o se è richiesta una disidratazione significativa.
- *Assorbimento*: Si possono utilizzare quattro tipologie di glicole: Etilenglicole (EG), Dietilenglicole (DEG), Trietilenglicole (TEG), Tetraetilenglicole (TREG). Quasi la totalità dei processi con glicole utilizzano il TEG. Questo risulta essere, infatti, il più efficiente per la riduzione della temperatura di dew point, dà le minori perdite per trascinarsi ed è, inoltre, più facilmente rigenerato ad alte concentrazioni. Il processo di rigenerazione del glicole può avere diverse varianti, coperte da brevetti o meno (come, ad esempio, i sistemi DRIZO, ECOTEC, DRIGAS, COLDFINGER), che permettono di ottenere concentrazioni di glicole più elevate rispetto agli impianti tradizionali e/o riducono le emissioni di gassose dalla colonna di rigenerazione.
- *Condensazione*: Raffreddamento del gas con condensazione delle molecole di H<sub>2</sub>O e successiva rimozione dal sistema. Il raffreddamento può essere effettuato utilizzando l'effetto Joule-Thompson. Questo metodo viene applicato quando una piccola riduzione della temperatura di dew point risulta sufficiente. Questo processo consente anche la regolazione del dew point degli idrocarburi.
- *Altri*: Processi proprietari o processi a membrana

Nell'ambito di questo studio si è concentrata l'attenzione sui processi di assorbimento con TEG.

## 2.1 DISIDRATAZIONE CON GLICOLE TRIETILENICO

In Figura 2.1 è riportato lo schema generale di un impianto di disidratazione di gas naturale tramite assorbimento con TEG. Questo processo è utilizzato principalmente nei casi in cui è richiesta una riduzione della temperatura di dew point che può arrivare a un massimo di circa 80°C per sistemi con stripping gas, sino a valori vicini ai 100°C per sistemi con distillazione azeotropica [4].

| PROPRIETA' TEG                     |  |
|------------------------------------|--|
| Formula                            | HO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>3</sub> H |
| Peso molecolare                    | 150.17   |
| Temperatura di ebollizione (1 atm) | 287 °C   |
| Temperatura di congelamento        | -7.2 °C  |
| Densità a 20 °C                    | 1123 kg/m <sup>3</sup>                             |
| Viscosità a 20 °C                  | 47.9 cP  |
| Tensione superficiale              | 45.5 mN/m  |
| Temperatura di degradazione        | 206 °C   |

Tabella 2.1- Proprietà TEG

Le apparecchiature principali dell'impianto sono: uno scrubber, una colonna di assorbimento e un unità di rigenerazione composta da una colonna di distillazione collegata ad un reboiler integrato.

Il gas in ingresso, ricco d'acqua, viene inviato dapprima allo scrubber per separare l'acqua e altri componenti condensabili come idrocarburi pesanti o eventuali fluidi di servizio trascinati (inibitori di corrosione, olio delle pompe etc.), in modo da impedirne l'ingresso alla colonna di assorbimento. Lo scrubber può essere integrato nella colonna di assorbimento, come rappresentato in Figura 2.1, o può essere posto in un apparecchiatura separata. Il liquido trascinato non deve superare i 13 l/MMSCM per minimizzare la formazione di schiume all'interno delle colonne e contenere quindi la perdita di glicole. Per questa ragione, un adeguato sistema di separazione, come ad esempio un demister, deve essere installato prima dell'ingresso del gas nella colonna di assorbimento.

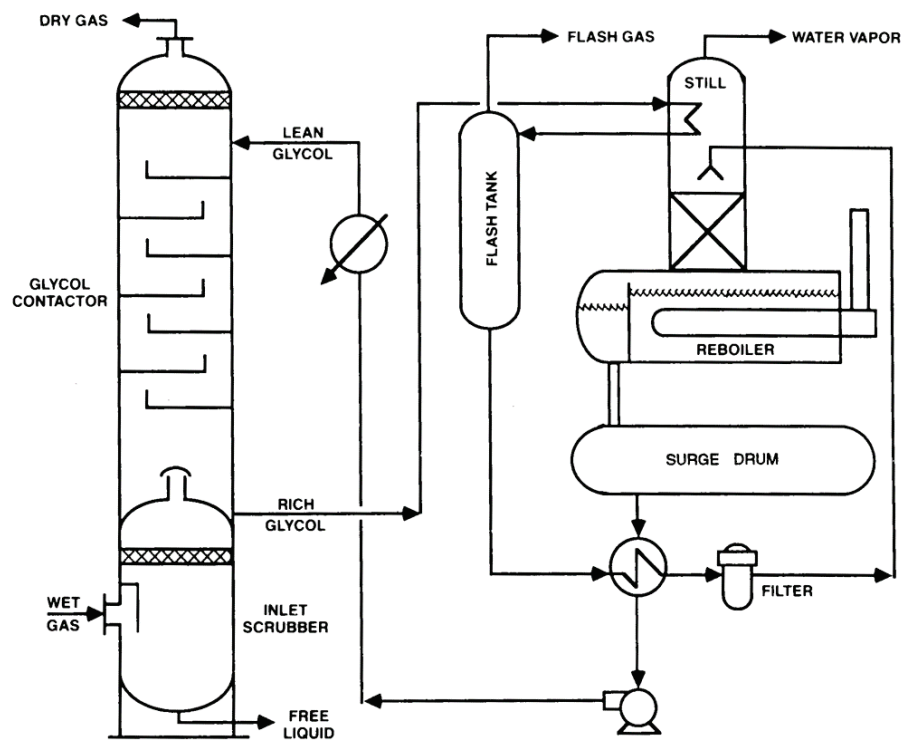


Figura 2.1 - Schema Generale di un Impianto di Disidratazione [4]

Il gas quindi entra nella colonna dal basso dove incontra in controcorrente il glicole rigenerato; si ha così il contatto tra il gas e il glicole trietilenico che assorbe l'acqua scendendo verso il fondo della colonna. Un dimensionamento adeguato della colonna è quindi necessario per assicurare un trasporto di materia ottimale. Storicamente la colonna è stata progettata con piatti a campanelle (data la bassa portata di glicole circolante); negli ultimi anni i riempimenti strutturati sono largamente utilizzati per queste apparecchiature. Il gas disidratato esce dalla testa della colonna. La quantità di acqua rimossa dipende dalla portata e dalla purezza del TEG.

Le condizioni di esercizio della colonna sono largamente influenzate dalle esigenze specifiche di ogni singola applicazione e dalle condizioni ambientali. La colonna può operare a pressioni variabili fra i 20 e i 200 barg (con un range più frequente di utilizzo fra i 40 e gli 80 barg) e temperature dell'ordine di 30-60°C. Il limite inferiore di temperatura è stabilito dalle proprietà del glicole utilizzato ed, in particolare, dalla sua viscosità; il limite superiore è posto dalla efficienza di disidratazione (che diminuisce notevolmente all'aumentare della temperatura) e dall'esigenza di limitare le perdite di glicole.

Il glicole arricchito d'acqua (con concentrazioni solitamente variabili fra il 95% e il 97 % wt in TEG, anche se sono possibili design che portano a soluzioni con percentuali inferiori al 94%) viene quindi raccolto sul fondo della colonna e inviato al condensatore di testa della colonna di rigenerazione come fluido freddo per generare la portata di riflusso. Il glicole arricchito viene poi inviato ad un separatore (flash tank) che opera come separatore trifase liberando il TEG dai composti volatili e dagli idrocarburi assorbiti. Il separatore flash opera tra i 3 e 7 barg.

Prima di essere inviato al reboiler dell'apparato di rigenerazione, il glicole viene filtrato e preriscaldato fino a circa 170 °C in uno scambiatore di calore in cui viene messo in contatto con il TEG rigenerato in uscita dal fondo della colonna. Il sistema di filtrazione è composto in genere da due filtri: uno per la rimozione di gran parte dei residui solidi con grandezza maggior di 5 µm e da un filtro a carboni attivi per la rimozione delle tracce di composti (idrocarburi e sostanze derivanti dalla decomposizione del TEG) ancora contenuti nel glicole.

I filtri, così come il separatore flash e lo scrubber, giocano un ruolo importante nell'economia del processo in quanto riducono la quantità di componenti assorbiti dal glicole o gli eventuali prodotti della degenerazione dello stesso, minimizzando così i problemi di schiumeggiamento nel sistema che è la principale causa di perdite di glicole.

Il glicole arricchito viene a questo punto inviato alla colonna di rigenerazione dove entra in contatto in controcorrente con il vapore generato nel reboiler. Nella colonna si hanno alcuni stadi di equilibrio realizzati tramite dei riempimenti, nella maggior parte dei casi random, per ottimizzare lo scambio di materia. Per il trasporto di materia della colonna non è richiesta una portata di riflusso elevata; per tale motivo, al condensatore la temperatura del vapore d'acqua in uscita viene mantenuta intorno a 90 °C, per pressione di esercizio di circa 1 barg e in presenza di gas incondensabili, per ridurre al minimo le perdite di glicole e per garantire il corretto bagnamento del riempimento. Il reboiler opera prevalentemente a pressione atmosferica e alla temperatura di 204 °C per evitare l'eccessiva decomposizione del TEG. È costituito essenzialmente da un vessel orizzontale e il calore può essere fornito tramite olio diatermico, resistenze elettriche, vapore di servizio o calore di recupero.



Il TEG rigenerato entra quindi in un serbatoio di accumulo adiacente al reboiler. Ha la funzione di buffer per la colonna di assorbimento e di raccolta del glicole di reintegro, oltre a permettere la liberazione del gas eventualmente trattenuto nel glicole proveniente dal fondo della colonna di stripping. Il TEG viene quindi raffreddato a una temperatura superiore di 5-10 °C rispetto a quello di ingresso del gas in colonna attraverso due scambiatori e infine inviato alla testa della colonna di assorbimento.

### **2.1.1 Parametri di Progettazione**

Per la corretta progettazione dell'impianto di disidratazione con TEG è necessario conoscere la composizione, la massima portata, la massima temperatura, la minima pressione del gas in ingresso e la temperatura di dew point del gas in uscita. A partire da questi dati è possibile quindi calcolare:

- La minima concentrazione di TEG necessaria per garantire la temperatura di dew point richiesta dalle specifiche
- La portata di TEG da inviare alla colonna di assorbimento
- Il dimensionamento fluidodinamico della colonna di assorbimento e della colonna di rigenerazione.

Per effettuare questi calcoli è necessario avere a disposizione i dati dell'equilibrio termodinamico del sistema TEG-Acqua.

Tutti i fattori che controllano il comportamento dei normali processi di assorbimento e distillazione possono essere applicati, senza particolari accorgimenti, per il dimensionamento delle colonne. Le colonne vengono quindi progettate seguendo le normali procedure di dimensionamento.

#### **Minima concentrazione di TEG**

In Figura 2.2 è riportata la temperatura di dew point dell'acqua in equilibrio con il TEG a varie temperature di contatto e varie concentrazioni di TEG. Questo grafico combina i risultati ottenuti dallo studio sull'equilibrio TEG-acqua da Parrish et al. [5] fino ad una purezza di TEG di 99.99% e da Bucklin e Won fino a 99.999% [6].

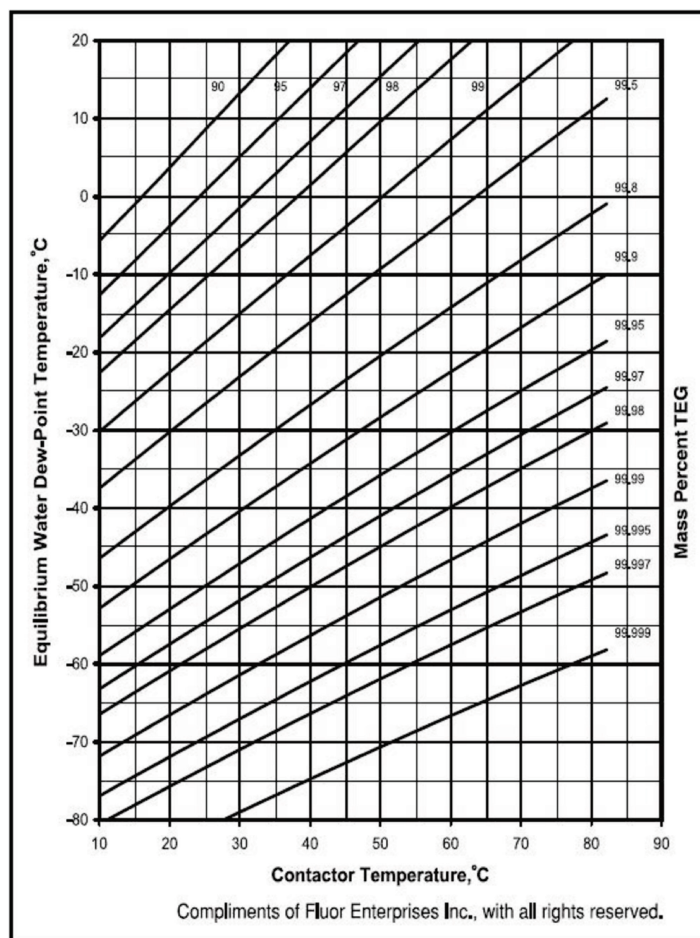


Figura 2.2 - Minima concentrazione di TEG [4]

L'effetto della pressione sull'equilibrio risulta trascurabile fino ad una pressione di circa 138 bar.

Il grafico riportato in figura può essere utilizzato per determinare la purezza di TEG rigenerato richiesta per ottenere una specifica temperatura di dew point o la temperatura di dew point teorica ottenibile fissata la concentrazione di TEG e la temperatura di contatto. La temperatura di dew point reale in uscita dalla colonna di assorbimento dipende dalla portata di TEG e dal numero di stadi di equilibrio, ma risulta pratica comune quella di considerare la temperatura di dew point in uscita 5-11 °C più alta di quella ottenuta dal grafico.

Dal grafico si può notare che, a parità di temperatura di contatto, più bassa è la temperatura di dew point richiesta e più alta è la purezza di TEG necessaria.

Se il contenuto di acqua è specificato o calcolato in massa per unità di volume è necessario avere a disposizione una correlazione concentrazione d'acqua-pressione-temperatura.

## Portata di TEG

Dopo aver calcolato la concentrazione di TEG richiesta come descritto nel paragrafo precedente è possibile calcolare la portata di TEG e il numero di stadi teorici necessari. Questo può essere fatto tramite i grafici riportati in Figura 2.3 o in maniera più rigorosa con il metodo proposto da Campbell in [7].

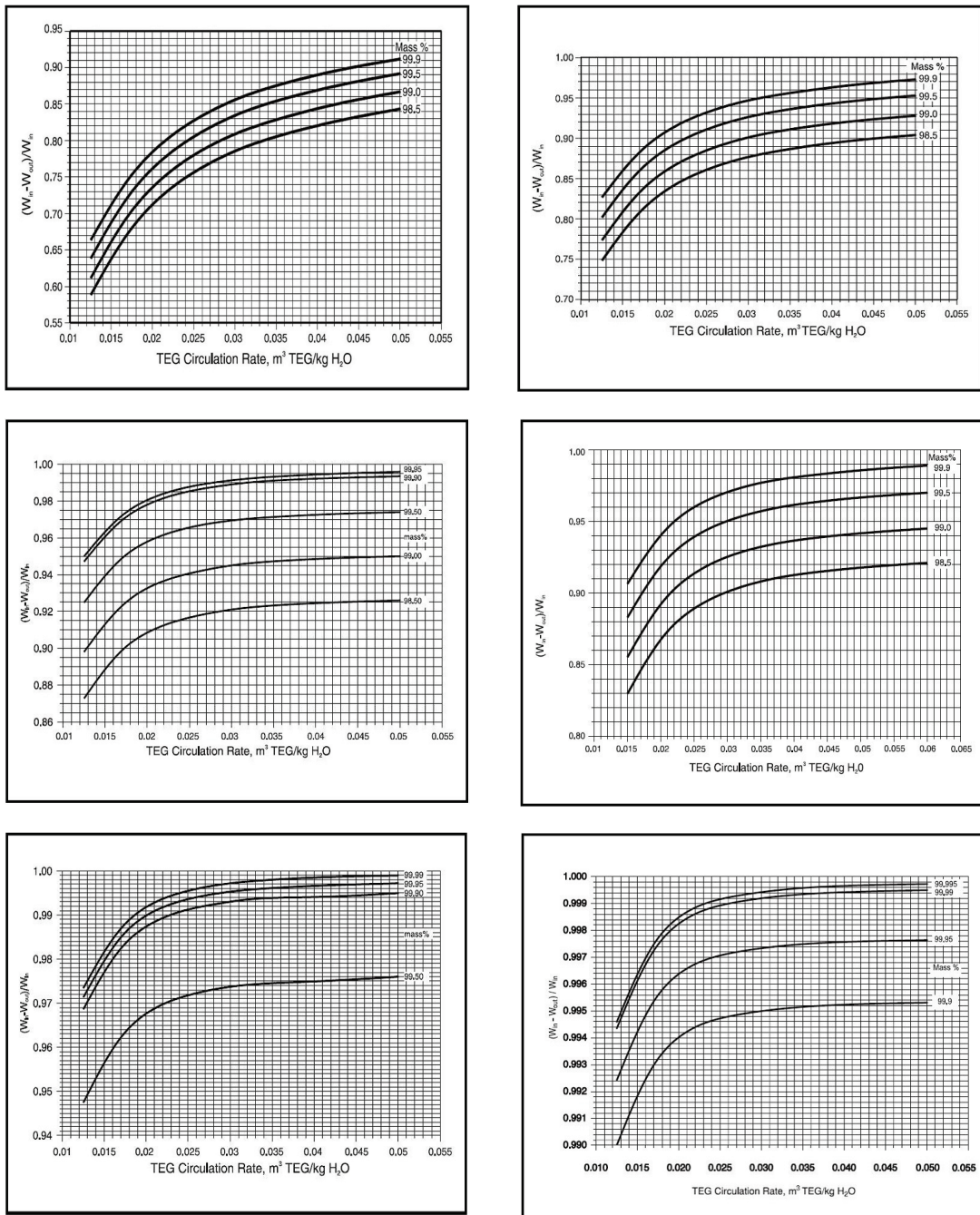


Figura 2.3 - Portata TEG ( $N=1, N=1.5, N=2, N=2.5, N=3, N=4$ ) [4]

Questi grafici rappresentano l'andamento della portata di TEG necessaria in funzione della riduzione del contenuto di acqua richiesto e della concentrazione di glicole avendo fissato il numero di stadi teorici.

I grafici nelle figure possono essere applicati soltanto se il gas in ingresso è saturo d'acqua. Sono stati ricavati a temperature di contatto di 27 °C ma risultano praticamente indipendenti dalla temperatura. Infatti, sebbene il valore della costante di equilibrio K nel fattore di assorbimento (cioè L/KV) aumenti con la temperatura, anche la portata di TEG richiesta aumenta e questo tende a compensare l'aumento di K mantenendo costante il fattore di assorbimento.

Considerazioni economiche suggeriscono di mantenere la portata di glicole circolante tra 13 e 40 l/kg H<sub>2</sub>O assorbita. Una volta fissata la portata in questo range e noto il rapporto  $(W_{in}-W_{out})/W_{in}$  dalle specifiche di processo, è possibile calcolare il numero di stadi teorici richiesto.

### 2.1.2 Aumento della Purezza di TEG

Esistono molti metodi per aumentare la purezza del glicole in uscita dalla colonna di rigenerazione oltre 98.5%, che è la purezza ottenibile a pressione atmosferica e 204 °C, temperatura operativa massima di esercizio di fondo colonna utilizzabile per evitare la degradazione del TEG. Gli equilibri liquido-vapore in colonna possono essere predetti con legge di Raoult:  $x_w = (P/P_v) \cdot y_w$ , dalla quale si può notare che, in linea teorica, per ridurre la frazione di acqua nel liquido si hanno tre possibilità:

1. Aumentare la temperatura di esercizio per massimizzare la tensione di vapore: A pressione atmosferica la temperatura non può essere aumentata oltre 204 °C in quanto, oltre questa temperatura, si innescano reazioni di decomposizione del glicole facendone aumentare le perdite.
2. Diminuire la frazione molare dell'acqua in fase vapore: i metodi più utilizzati ad oggi sono l'invio di gas di stripping nel reboiler della colonna di rigenerazione o due processi proprietari: COLDFINGER® e DRIZO®.
3. Diminuire la pressione: Si ottengono concentrazioni di TEG paragonabili all'utilizzo del gas di stripping e nella maggior parte dei casi non risulta economicamente conveniente sia in termini di costi fissi che operativi oltre che essere non praticabile per motivi di sicurezza.

## Stripping con gas

Si può inviare una parte del gas naturale “asciutto” nel reboiler di fondo colonna di rigenerazione. È richiesta una portata di stripping relativamente bassa. L'utilizzo di alcuni stadi di equilibrio realizzati con una colonna a riempimento tra il reboiler e il serbatoio di accumulo riduce ulteriormente la portata necessaria. Una parte del gas può anche essere immessa direttamente nel reboiler tramite un tubo di distribuzione.

Il gas di stripping inviato fuoriesce dalla testa della colonna insieme al vapore d'acqua e viene o immesso in atmosfera oppure separato dal vapore per condensazione.

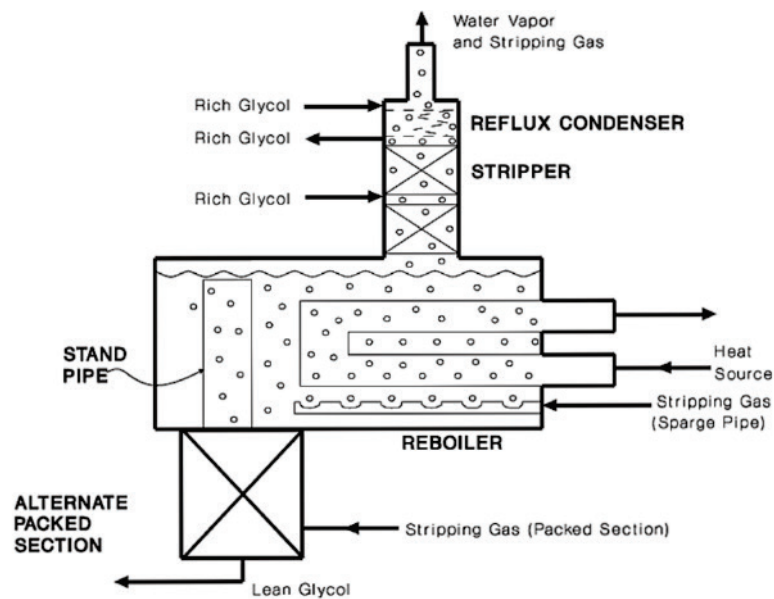


Figura 2.4 - Stripping con gas [5]

In Figura 2.5 è possibile vedere l'effetto del gas di stripping sulla concentrazione di TEG al variare del numero di stadi teorici. Con questo processo è possibile ottenere purezze di TEG tra 99.2 e 99.98%.

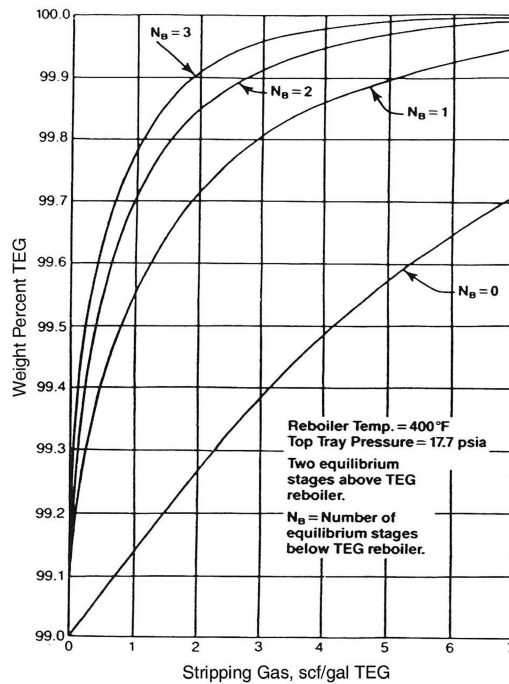


Figura 2.5 - Effetto del gas di stripping sulla concentrazione di TEG [2]

## COLDFINGER®

In Figura 2.6 è rappresentato lo schema di impianto del processo proprietario COLDFINGER®. In questo processo l'aumento di concentrazione di TEG è raggiunto tramite un fascio di tubi inserito nella zona del vapore del reboiler di fondo, il quale condensa continuamente una parte del vapore d'acqua generato e scarica il condensato attraverso un canale posto al di sotto del fascio di tubi. Dalla fase liquida evapora, per ristabilire l'equilibrio, una ulteriore quantità di acqua facendo aumentare la purezza del TEG fino a circa 99.6% in peso. In molte applicazioni, come fluido refrigerante nel fascio tubiero, viene utilizzato il glicole arricchito.

Il processo COLDFINGER® può essere utilizzato in associazione con il gas di stripping, riducendone notevolmente il consumo a parità di concentrazione di glicole ottenuta.

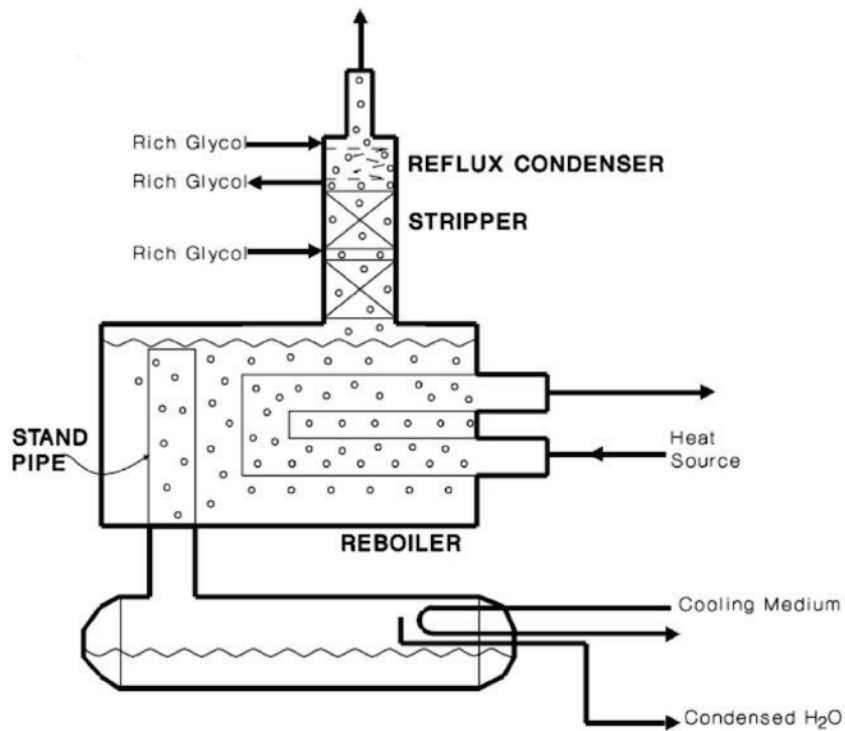


Figura 2.6 - Processo COLDFINGER® [4]

## DRIZO®

Il processo DRIZO® utilizza come gas di stripping una miscela di composti idrocarburici, classificabili come proprietà fisiche con  $C_5^+$ , che vengono assorbiti dal glicole. La miscela idrocarburica e l'acqua vengono condensati e separati in un separatore trifase; la miscela viene quindi vaporizzata nuovamente e inviata come gas di stripping in una colonna a riempimento sul fondo del reboiler.

Questo processo ha il vantaggio di potere generare una elevata portata di gas di stripping ottenendo purezze di TEG® intorno a 99.99%.



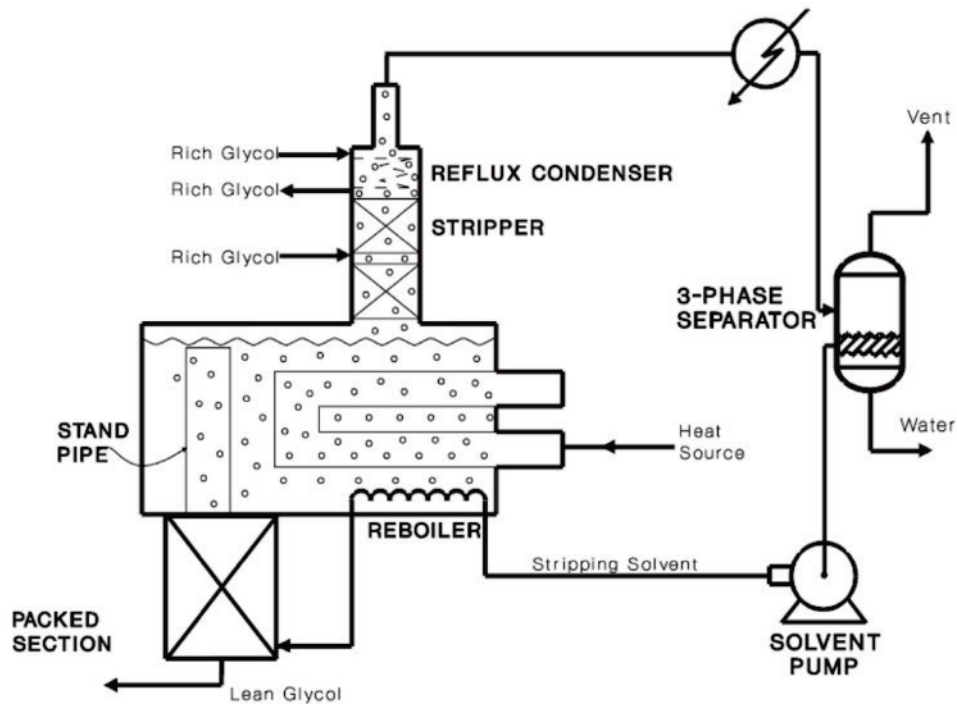


Figura 2.7 - Processo DRIZO® [4]

Nella colonna di assorbimento il TEG assorbe una certa quantità di composti aromatici identificati con la sigla BTEX (benzene, toluene, etilbenzene e xilene).

Negli ultimi anni, quantificare il loro assorbimento è diventato sempre più importante data l'elevata tossicità di queste sostanze e le sempre più stringenti normative sul loro rilascio in atmosfera.

La maggior parte dei BTEX viene vaporizzata nel reboiler della colonna di rigenerazione e fuoriesce, insieme al vapore d'acqua, dalla testa della colonna. In alcuni casi è possibile condensare questa corrente recuperando questi composti aromatici. Questa soluzione non è praticabile quando si ha un'elevata portata di gas di stripping. Un altro sistema di abbattimento può essere uno stripping con una piccola quantità di gas nel separatore flash, seguito da condensazione.

Un altro vantaggio di questo processo è dunque che l'emissione dei cosiddetti BTEX, essendo riutilizzati insieme ad i composti aromatici come gas di stripping, viene significativamente ridotta.





### 3 CASO DI STUDIO

---

Obiettivo di questo lavoro di tesi è lo studio e la risoluzione di un problema di inefficienza di un impianto di disidratazione di gas naturale situato in un importante sito estrattivo in Arabia Saudita e progettato da Comart, azienda specializzata nella progettazione di package per impianti di trattamento di petrolio e gas naturale.



*Figura 3.1 - Rappresentazione 3D impianto*

Data la semplicità del processo di base, gli impianti di disidratazione con glicole in genere non risultano avere grossi problemi operativi.

Per impianti analoghi a quello del caso di studio, sulla base di valutazioni economiche, il parametro di riferimento per le perdite di TEG è 13.4 l/MMSCM di gas trattato (0.1 gal/MMSCF). Da un'analisi condotta da Comart tramite l'utilizzo di dati da DCS dell'andamento del livello di liquido nel serbatoio di accumulo del glicole di make up, le perdite medie per questo impianto risultano essere intorno a 330 kg/d, quindi nettamente maggiore rispetto a quelle attese, come riportato in tabella 1 (0.1 gal/MMSCF  $\approx$  40.5 kg/d).

L'impianto oggetto di studio possiede tutte le caratteristiche generali e di processo descritte nel capitolo precedente con le specifiche riportate di seguito ma presenta una peculiarità molto importante: la massiccia presenza di gas acidi nel gas naturale umido in ingresso. Questa caratteristica porta a vari problemi operativi, primo fra tutti la necessità di utilizzare materiali resistenti alla corrosione.

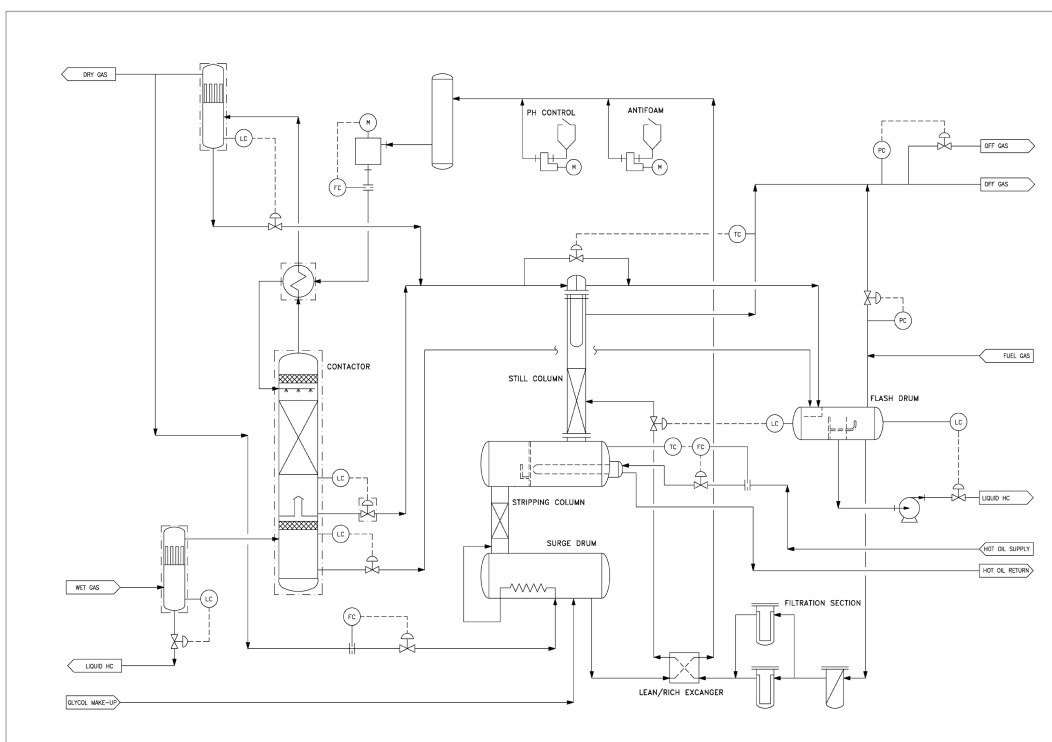


Figura 3.2 - PFD impianto

| <b>SPECIFICHE DI PROGETTO</b> |                    |
|-------------------------------|--------------------|
| Condizioni operative peggiori | 30.3 bar @ 54.4 °C |
| Portata di gas umido          | 97.2 MMSCFD        |
| Temperatura di dew point      | -17 °C             |
| Acqua rimossa                 | 346.3 kg/h         |
| TEG circolante                | 40 USGPM           |
| Max. perdita TEG ammessa      | 0.1 USgallon/MMSCF |

Tabella 3.1- Specifiche di progetto

| <b>COMPOSIZIONE GAS UMIDO</b> |                            |
|-------------------------------|----------------------------|
| <b>Componente</b>             | <b>Frazione molare (%)</b> |
| Acqua                         | 0.55                       |
| Azoto                         | 2.01                       |
| CO <sub>2</sub>               | 11.25                      |
| H <sub>2</sub> S              | 10.55                      |
| Metano                        | 30.12                      |
| Etano                         | 16.62                      |
| Propano                       | 17.69                      |
| i-Butano                      | 1.92                       |
| n-Butano                      | 6.61                       |
| i-Pentano                     | 1.02                       |
| n-Pentano                     | 1.32                       |
| n-Esano                       | 0.34                       |

*Tabella 3.2 - Dimensionamento Top colonna*

Scopo dello studio è stato quindi di individuare le possibili cause che portano questo impianto a tali perdite di glicole trietilenico dal sistema e la valutazione dell'influenza dei gas acidi su di esse, per poi definire delle possibili soluzioni tecnologicamente ed economicamente sostenibili.

### **3.1 INDIVIDUAZIONE “COLLO DI BOTTIGLIA”**

In impianti operanti in condizioni normali le principali cause note da letteratura che portano alla perdita di glicole sono [8]:

- Possibili rilasci da apparecchiature o pompe
- Perdite per evaporazione nella colonna di assorbimento dovuta alla temperatura del TEG in ingresso troppo alta
- Perdite nella colonna di rigenerazione per una eccessiva portata di gas (di stripping o di vapore)
- Perdite per evaporazione dalla colonna di distillazione a causa di alte temperature al condensatore di testa
- Formazione di schiume
- Degradazione del glicole trietilenico
- Sedimentazione di sali nei riempimenti della colonna che ne modificano la fluidodinamica

- Inadeguato abbattimento del trascinamento di gocce di liquido delle correnti gassose
- Inadeguato dimensionamento delle apparecchiature principali

Al fine di determinare l'apparecchiatura responsabile della perdita di efficienza dell'impianto è stato effettuato il bilancio di materia. Sulla base dello schema a blocchi riportato in Figura 3.3 sono stati ricavati i dati da DCS delle condizioni operative dell'impianto e sono state inoltre effettuate delle analisi di laboratorio in situ per determinare la concentrazione di TEG delle correnti in uscita dall'impianto.

I risultati ottenuti da questo studio sono:

- Il TEG trascinato dalla corrente dry gas è risultato trascurabile. Eventuali gocce di liquido trascinato nella colonna di assorbimento sono mitigati dalla presenza del demister.
- Perdite da pompe o tubazioni nulle o trascurabili.
- Nessuna traccia di TEG nel liquido di fondo dello scrubber.
- La quantità di TEG presente nelle correnti in uscita dal Flash Drum risultano trascurabili. Il serbatoio è ben dimensionato e opera in condizioni normali.
- In uscita dal serbatoio di accumulo delle condense provenienti dalla Still Column è stata riscontrata una percentuale di glicole media del 10 % in peso. Conoscendo la portata di acqua raccolta di circa 113 kg/h è stato possibile stimare la perdita di glicole come:

$$Perdite\ TEG = \frac{\%TEG \cdot SW}{100 - \%TEG} = \frac{10 \cdot 113,6}{100 - 10} \cong 12 \frac{kg}{h} \cong 300 \frac{kg}{day}$$

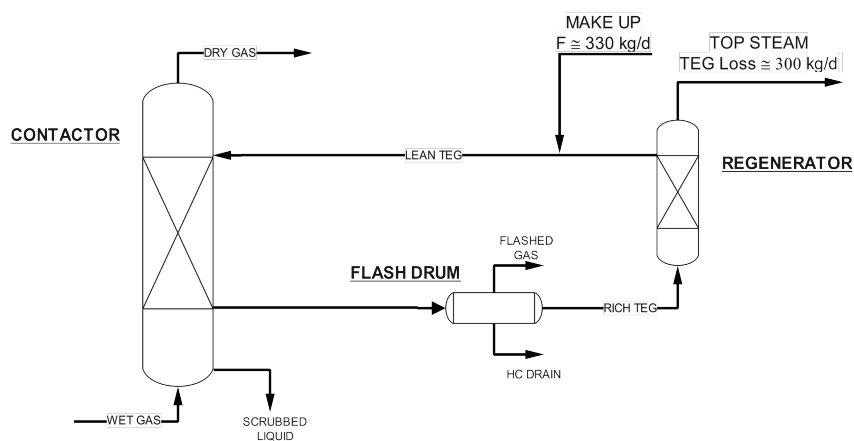


Figura 3.3 - Schema a blocchi

Aggiungendo quindi alle perdite così calcolate quelle previste in fase di progettazione, pari a 40.8 kg/d si ottengono circa le perdite totali valutate dai dati DCS della variazione del livello del serbatoio di accumulo. Risulta quindi chiaro che la perdita di efficienza è imputabile principalmente alla colonna di rigenerazione sulla quale quindi è stato approfondito lo studio per la ricerca delle cause dell'inefficienza dell'impianto.

### 3.2 COLONNA DI RIGENERAZIONE

L'unità di rigenerazione ha lo scopo di distillare l'acqua assorbita dal glicole proveniente dalla colonna di assorbimento in modo tale da poterlo inviare alla colonna di assorbimento con la purezza richiesta dalle specifiche dell'impianto.

Nell'impianto caso di studio essa presenta caratteristiche costruttive e di processo analoghe a quelle descritte nel capitolo precedente. Essa è costituita da tre elementi principali:

- Reboiler di fondo: costituito da un serbatoio orizzontale all'interno del quale sono inseriti due serpentini elettrici per fornire il calore necessario al processo
- Colonna di distillazione: colonna a riempimento collegata con connessione flangiata direttamente al serbatoio del reboiler
- Condensatore di testa: costituito da una serie di tubi ad U inseriti nella sommità della colonna a riempimento

Sul fondo del reboiler è inoltre collegata, anch'essa tramite connessione flangiata, una colonna di stripping necessaria a raggiungere la concentrazione di TEG richiesta dalle specifiche dell'impianto e un serbatoio di accumulo del glicole rigenerato. All'interno del serbatoio di accumulo infine è posto un serpentino di tubi in cui viene fatto fluire il gas di stripping in modo tale da preriscaldarlo prima di inviarlo alla colonna.

### 3.2.1 Colonna

La colonna di distillazione è costituita da un tubo cilindrico riempito con Pall Rings da 1.5" in acciaio inossidabile (AISI 316L). La scelta del tipo e della dimensione del riempimento è stata effettuata sulla base dell'esperienza maturata su questo tipo di impianto e risulta essere la scelta più conveniente da molti punti di vista; i riempimenti random, infatti, assicurano un buon bilanciamento tra capacità ed efficienza per questo tipo di sistemi e sono resi disponibili da molti costruttori in tutto il mondo. Tale riempimento è raccomandato per questo sistema in quanto permette di progettare la colonna con dimensioni minori rispetto a quelle ottenibili con dei piatti forati ma con un costo minore rispetto ai riempimenti strutturati.

#### Diametro

Il diametro della colonna è stato dimensionato seguendo la correlazione proposta dal GPSA [4]. Questa, tramite il grafico riportato in Figura 3.4, permette di calcolare il valore del parametro Y (in ordinata) al variare di X (in ascissa), in cui i due parametri sono ricavati con le formule riportate di seguito:

$$X = \frac{L_p}{G_p} \cdot \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} \quad Y = \frac{G_p^2 \cdot \mu_L^{0.1} \cdot F_p \cdot \left(\frac{\rho_W}{\rho_L}\right)^{0.1}}{\rho_L \cdot (\rho_L - \rho_V)} \quad (1), (2)$$

con:

$L_p$  e  $G_p$  = rispettivamente la portata specifica di liquido e di gas

$\rho_L$  e  $\rho_G$  = rispettivamente la densità di liquido e di gas

$\rho_W$  = densità dell'acqua liquida

$\mu_L$  = viscosità del liquido

$F_p$  = Packing factor del riempimento

FIG. 19-22  
Packed Column Pressure Drop Correlation

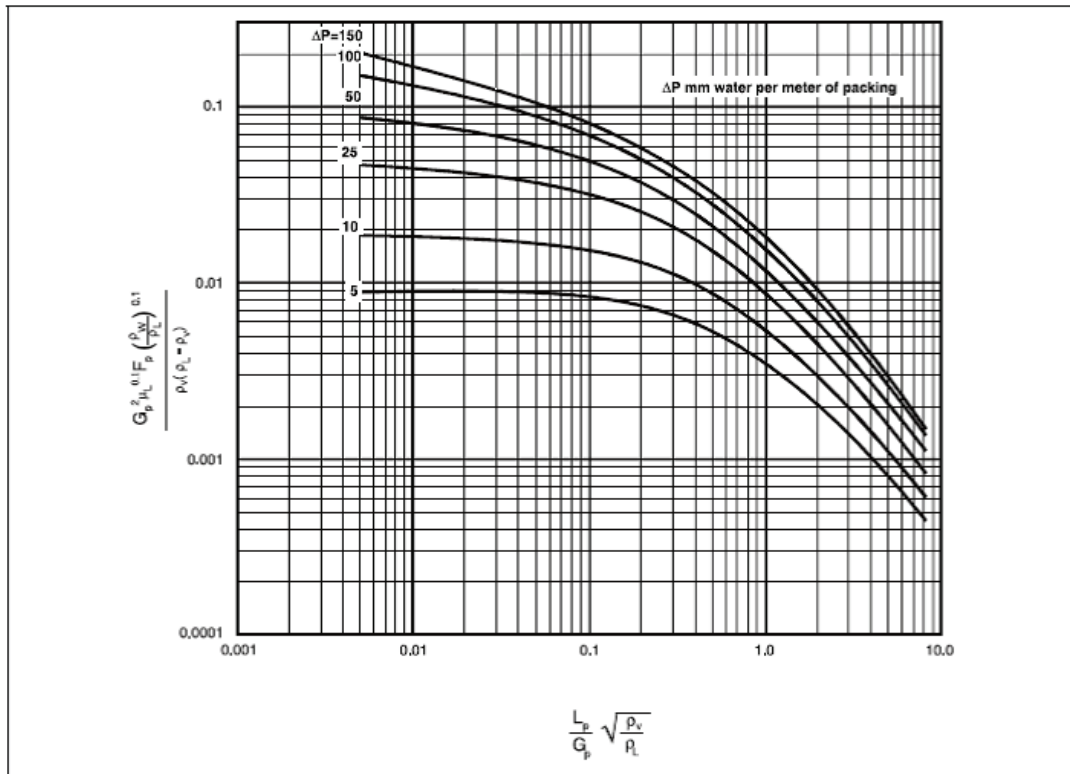


Figura 3.4 – Grafico della correlazione del GPSA

Dal parametro Y quindi è possibile calcolare il termine  $G_p$  (kg/m<sup>2</sup>s) e quindi il diametro della colonna tramite la seguente formula:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot m_v}{\pi \cdot G_p}} \quad (3)$$

in cui  $m_v$  è la portata massica del gas.

Per questo tipo di colonna è pratica comune assumere perdite di carico per metro di colonna pari a 50 mmH<sub>2</sub>O/m.

I dati relativi alle portate circolanti nella sezione di testa e nella sezione di fondo della colonna e le rispettive proprietà della fase liquida e della fase gassosa sono state ricavate dalla simulazione con il software ASPEN Hysys (descritto in appendice) dell'impianto nelle condizioni più impegnative per la colonna, che si hanno nel caso in cui la portata in ingresso di gas naturale umido è la maggiore possibile e la purezza di TEG alla colonna di assorbimento richiesta è di 99.9%. La colonna, normalmente opera quindi in condizioni meno gravose rispetto a quanto in seguito descritto.



La Tabella 3.3 e la Tabella 3.4 riportano i calcoli, e relativi risultati, effettuati da Comart per il dimensionamento.

| <b>TOP STILL COLUMN</b>   |                             |            |                                 |
|---|-----------------------------|------------|---------------------------------|
| Liquid mass flow  | m <sub>L</sub>              | 115,9      | kg/h                            |
| Vapour mass flow  | m <sub>v</sub>              | 967,8      | kg/h                            |
| Liquid density  | ρ <sub>l</sub>              | 952,5      | kg/m <sup>3</sup>               |
| Vapour density  | ρ <sub>v</sub>              | 0,8372     | kg/m <sup>3</sup>               |
| Water density   | ρ <sub>w</sub>              | 1000       | kg/m <sup>3</sup>               |
| $X = \frac{L_p}{G_p} \cdot \sqrt{\frac{\rho_v}{\rho_L}}$  | X                           | 0,0036     |                                 |
| ΔP (chosen)   | ΔP                          | 50         | mmH <sub>2</sub> O/m di packing |
| $Y = \frac{G_p^2 \cdot \mu_L^{0.1} \cdot F_p \cdot \left(\frac{\rho_w}{\rho_L}\right)^{0.1}}{\rho_L \cdot (\rho_L - \rho_v)}$ | Y                           | 0,09       | (GPSA Fig. 19-22)               |
| Liquid dynamic viscosity  | μ <sub>l</sub>              | 0,000296   | Pa*s                            |
| Packing Factor  | F <sub>p</sub>              | 40         |                                 |
|   | G <sub>p</sub> <sup>2</sup> | 4,020      |                                 |
| Column vapour loading   | G <sub>p</sub>              | 2,005      | kg/(m <sup>2</sup> *s)          |
| Column cross-sectional Area   | A <sub>c</sub>              | 0,134      | m <sup>2</sup>                  |
| <b>Column diameter</b>  | <b>D</b>                    | <b>413</b> | <b>mm</b>                       |

Tabella 3.3 - Dimensionamento Top colonna

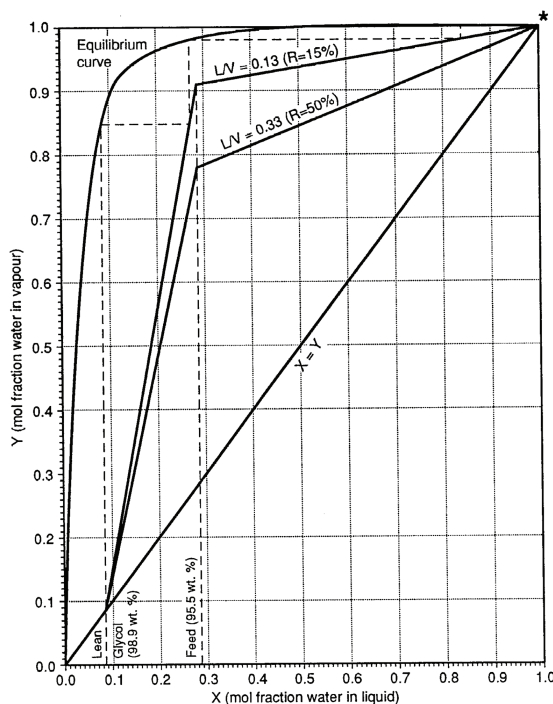
| <b>BOTTOM STILL COLUMN</b>  |                             |            |                                 |
|---|-----------------------------|------------|---------------------------------|
| Liquid mass flow  | m <sub>L</sub>              | 10880      | kg/h                            |
| Vapour mass flow  | m <sub>v</sub>              | 855,2      | kg/h                            |
| Liquid density  | ρ <sub>l</sub>              | 1008       | kg/m <sup>3</sup>               |
| Vapour density  | ρ <sub>v</sub>              | 0,9903     | kg/m <sup>3</sup>               |
| Water density   | ρ <sub>w</sub>              | 1000       | kg/m <sup>3</sup>               |
| $X = \frac{L_P}{G_P} \cdot \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}}$  | X                           | 0,3988     |                                 |
| ΔP (chosen)   | ΔP                          | 50         | mmH <sub>2</sub> O/m di packing |
| $Y = \frac{G_P^2 \cdot \mu_L^{0.1} \cdot F_P \cdot \left(\frac{\rho_W}{\rho_L}\right)^{0.1}}{\rho_L \cdot (\rho_L - \rho_V)}$ | Y                           | 0,024      | (GPSA Fig. 19-22)               |
| Liquid dynamic viscosity  | μ <sub>l</sub>              | 0,001296   | Pa*s                            |
| Packing Factor  | F <sub>p</sub>              | 40         |                                 |
|   | G <sub>p</sub> <sup>2</sup> | 1,164      |                                 |
| Column vapour loading   | G <sub>p</sub>              | 1,079      | kg/(m <sup>2</sup> *s)          |
| Column cross-sectional Area   | A <sub>c</sub>              | 0,220      | m <sup>2</sup>                  |
| <b>Column diameter</b>  | <b>D</b>                    | <b>529</b> | <b>mm</b>                       |

Tabella 3.4 - Dimensionamento Bottom colonna

Sulla base di questi risultati è stato scelto infine un diametro di 590.6 mm necessario al corretto funzionamento fluidodinamico della colonna e a contenere il condensatore a ricadere posto in testa ad essa.

### **Altezza**

La grande differenza tra le temperature di ebollizione del glicole trietilenico (288 °C a P=1 barg) e dell'acqua (100 °C a P=1 barg) rende questa distillazione piuttosto semplice, effettuabile anche con una colonna relativamente piccola e con un riflusso modesto. Com'è possibile vedere dal diagramma di McCabe-Thiele riportato in Figura 3.5, tre stadi di equilibrio sono sufficienti per effettuare la separazione.



Notes:  
 \* = Water vapour out > 0.999 mol fraction.  
 L/V denotes internal reflux ratio.  
 R denotes external reflux ratio.

Figura 3.5 - Diagramma McCabe-Thiele [4]

Sulla base dell'esperienza su questa colonna di distillazione è richiesto un HETP maggiore o uguale a 0.45 m. Per sistemi con basse portate di liquido e quindi con distribuzione non uniforme è noto come l'efficienza di trasferimento cali drasticamente, per cui risulta necessario installare altezze maggiori. Nel caso specifico sono stati installati 2450 mm di riempimento di cui 900 mm al di sotto dell'alimentazione, a cui corrispondono complessivamente circa 5.4 stadi di equilibrio.

### 3.2.2 Reboiler

Il calore necessario a mantenere in specifica il glicole da ricircolare è fornito in questo impianto da due serpentini elettrici inseriti all'interno del vessel orizzontale.

La potenza termica richiesta dal sistema è stata calcolata effettuando il bilancio di materia e di entalpia sulla base del volume di controllo rappresentato in Figura 3.6 con le seguenti assunzioni:

- Make-up di glicole trascurabile rispetto al circolante
- Portata di fuel gas al Flash Drum normalmente trascurabile
- Calore della corrente gas uscente dal Flash Drum trascurabile
- Calore della corrente liquida uscente dal Flash Drum trascurabile
- Calore del gas di stripping trascurabile

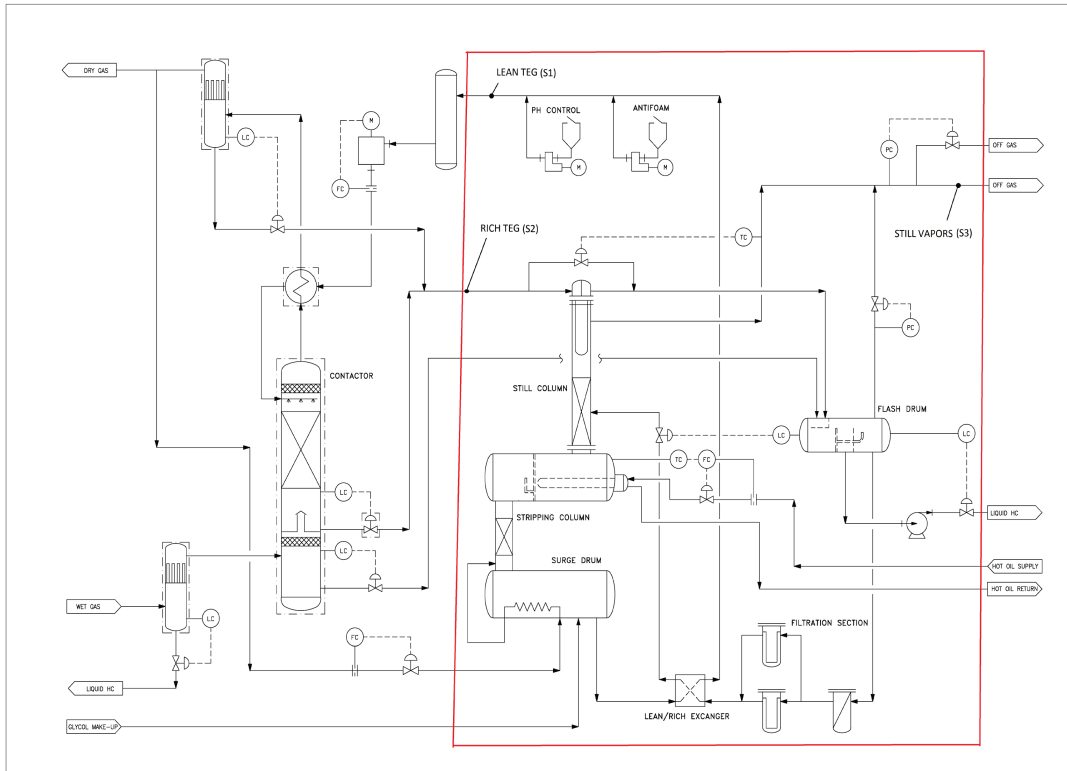


Figura 3.6 - Volume di controllo

La potenza termica quindi è stata calcolata considerando i seguenti quattro principali contributi:

$Q_1$  = calore richiesto per scaldare la corrente 2 fino alle condizioni della corrente 1 (TEG):

$$Q_1 = m_{1,TEG} \cdot c_{p,TEG} \cdot (T_1 - T_2) = 22460.6 \cdot 0.56 \cdot (185 - 119.3) = 826370 \text{ Btu/h}$$

$Q_2$  = calore richiesto per scaldare la corrente 2 fino alle condizioni della corrente 1 (Acqua):

$$Q_2 = m_{1,WAT} \cdot c_{p,W} \cdot (T_1 - T_2) = 67.6 \cdot 1 \cdot (185 - 119.3) = 4441 \text{ Btu/h}$$

$Q_3$  = calore richiesto per vaporizzare l'acqua nel reboiler:

$$Q_3 = m_{3,W} \cdot \Delta H_{vap,W,T_3} = 744.7 \cdot 977 = 727572 \text{ Btu/h}$$

$Q_4$  = calore richiesto per surriscaldare il vapore fino alle condizioni della corrente 3:

$$Q_4 = m_{3,W} \cdot c_{p,W} \cdot (T_3 - T_2) = 744.1 \cdot 1 \cdot (201 - 119.3) = 60842 \text{ Btu/h}$$

$$Q_{NET} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 826370 + 4441 + 727572 + 60842 = \\ = 1619225 \text{ Btu/h} = 474.5 \text{ kW}$$

Al calore  $Q_{NET}$  così calcolato è stato infine aggiunto un ulteriore contributo per tenere conto delle dispersioni termiche:

$$Q_{OP} = Q_{NET} + \text{Heat Losses} = Q_{NET} + 10\%Q_{NET} = 522.0 \text{ kW}$$

Infine il calore richiesto è stato ulteriormente maggiorato di circa il 20% per tenere conto dei transitori (in particolare lo start-up dell'impianto) ottenendo così:

$$\text{Potenza termica installata} = 640 \text{ kW}$$

### 3.2.3 Condensatore

Il riflusso di testa ha lo scopo di effettuare la rettifica della colonna e di ridurre così le perdite di glicole nella fase vapore in uscita dalla testa della colonna. Il glicole ricco d'acqua, prima di essere inviato alla colonna di distillazione, viene utilizzato come fluido di servizio al condensatore di testa ottimizzando l'operabilità dell'impianto e l'efficienza energetica.

Il vantaggio di aumentare il rapporto di riflusso è di poter diminuire il numero di stadi teorici da installare. In Figura 3.5 è rappresentato l'effetto del rapporto di riflusso sugli stadi teorici. La pendenza della retta di lavoro  $L/V$  è detta "rapporto di riflusso interno" con  $L$  la portata di liquido ricircolata e  $V$  la portata di vapore uscente dall'ultimo stadio di equilibrio. La frazione che riporta al numeratore la portata di riflusso e al denominatore la portata estratta dalla colonna ("distillato") viene chiamata "rapporto di riflusso esterno" ed è indicata con  $R$ .  $L/V$  ed  $R$  sono legate dalla relazione:

$$\frac{L}{V} = \frac{R}{1+R} \quad (4)$$

La Figura 3.5 mostra che aumentando il rapporto di riflusso esterno  $R$  dal 15% al 50% il numero di stadi teorici richiesto varia di poco. Per questo motivo un rapporto di riflusso modesto è sufficiente per operare la separazione.

La temperatura del vapore in testa alla colonna può essere compresa tra 93 e 100 °C in funzione della portata di gas di stripping utilizzata e dalla quantità di idrocarburi disciolti nella corrente di TEG. La presenza di gas incondensabili riduce la tensione di vapore dell'acqua abbassando così la temperatura di condensazione.

Il condensatore dell'impianto caso di studio è costituito da uno scambiatore con tubi ad U inserito all'interno della testa della colonna. Per la progettazione è stato imposto che la portata di Rich TEG circolante fosse il 50% di quella totale per mantenere controllata la temperatura in uscita, ottimizzando così il dimensionamento dello scambiatore Lean/Rich.

Per questo tipo di scambiatore non esiste una correlazione esatta per il calcolo del coefficiente di scambio globale; il dimensionamento viene effettuato utilizzando un coefficiente di scambio sulla base dell'esperienza. Di seguito sono riportati in dettaglio i calcoli del dimensionamento.

| <b>VAPOURS FLOW RATE</b> |            |            |
|--------------------------|------------|------------|
| Water removed            | $m_{H_2O}$ | 337,8 kg/h |
| Internal Reflux Ratio    | RR         | 30%        |
| Condensed water          | m          | 101,3 kg/h |

| <b>CONDENSER DUTY</b>  |                  |               |
|------------------------|------------------|---------------|
| Condenser pressure     | P                | 0,15 barg     |
| Water Latent Heat      | $\Delta h_{vap}$ | 541,6 kcal/kg |
| Condenser Duty (calc.) | Q                | 54886 kcal/h  |
| (calc.)                | Q                | 63,8 kW       |
| (design)               | Q                | 66,0 kW       |
| (design)               | Q                | 56750 kcal/h  |

| <b>RICH TEG FLOW RATE</b>  |                 |                         |
|----------------------------|-----------------|-------------------------|
| % Rich TEG to Cond.        |                 | 50 %                    |
| Total vol. flow rate       | $V_{tot}$       | 16,21 m <sup>3</sup> /h |
| TEG flow rate              | $m_{TEG}$       | 5092,4 kg/h             |
| H <sub>2</sub> O flow rate | $m_{H_2O}$      | 184,7 kg/h              |
| Dissolved HC               | $m_{HC}$        | 199,1 kg/h              |
| Rich TEG flow rate         | $m_{RICH\_TEG}$ | 5476,2 kg/h             |
| Rich TEG conc.             |                 | 96,50 wt%               |
| Rich TEG cp                |                 | 0,571 kcal/kg°C         |
| Rich TEG $\Delta T$        |                 | 17,6 °C                 |

| <b>TEMPERATURES</b>      |           |                                 |                            |
|--------------------------|-----------|---------------------------------|----------------------------|
| Vapours temperature      | T         | 93,9 °C                         |                            |
| Rich TEG inlet temp.     | $t_1$     | 48,5 °C                         |                            |
| Rich TEG outlet temp.    | $t_2$     | 66,1 °C                         |                            |
| Log. Mean Temp. Diff.    | LMTD      | 35,91 °C                        |                            |
| CLEAN transfer coeff.    | $U_c$     | 160,0 kcal/hm <sup>2</sup> °C   | 186,1 W/m <sup>2</sup> K   |
| Shell Fouling resistance | $R_{d,s}$ | 0,00020 m <sup>2</sup> h°C/kcal | 0,00017 m <sup>2</sup> K/W |
| Tube Fouling resistance  | $R_{d,t}$ | 0,00041 m <sup>2</sup> h°C/kcal | 0,00035 m <sup>2</sup> K/W |
| DIRT transfer coeff.     | $U_d$     | 145,8 kcal/hm <sup>2</sup> °C   | 169,5 W/m <sup>2</sup> K   |

|                     |            |                      |
|---------------------|------------|----------------------|
| Required Area       | $A_R$      | 10,84 m <sup>2</sup> |
| Extra Surface       |            | 15%                  |
| Heat exchanger Area | $A_{EXCH}$ | 12,47 m <sup>2</sup> |

| <b>TUBES</b>                          |              |                          |                |
|---------------------------------------|--------------|--------------------------|----------------|
| Tube O.D.                             |              | 3/4 in                   | 19,050 mm      |
| BWG                                   |              | 12 Gage                  |                |
| Thickness                             |              | 2,77 mm                  |                |
| Maximum Straight Tube length (active) |              | 1,50 m                   |                |
| External Surface                      |              | 0,0598 m <sup>2</sup> /m |                |
| Overall tubes length                  |              | 208,3 m                  |                |
| Tube-sheet holes                      | (calculated) | 138,9                    |                |
|                                       | (effective)  | 140                      |                |
| Number of tube passes                 |              | 4                        |                |
| Tubes per pass                        | (calculated) | 34,7                     |                |
|                                       | (effective)  | 35                       |                |
| Disposizione tubi                     |              | Rotated Square (45)      |                |
| Passo del reticolo tubi               |              | 35,000 mm                |                |
| Shell Internal Diameter               | (calculated) | mm                       |                |
| Still Internal Diameter               | (Chosen)     | 580 mm                   | 24" OD         |
| Tube cross-sectional area             |              | 0,000143 m <sup>2</sup>  |                |
| Tube side velocity                    |              | 0,90 m/s                 |                |
| Final Exchanger Area                  |              | 12,57 m <sup>2</sup>     |                |
| Final Extra Area                      |              | 1,73 m <sup>2</sup>      | (margin 15,9%) |

3,4% Margin on Duty

**Temperature Profile**

Figura 3.7 - Dimensionamento condensatore di testa

### **3.3 POSSIBILI CAUSE DI MALFUNZIONAMENTO**

Sulla base delle caratteristiche tecniche descritte al paragrafo precedente sono state individuate tre possibili cause di malfunzionamento della colonna:

1. Scarsa efficienza di trasferimento di materia:
  - Riflusso insufficiente
  - Alta temperatura in testa alla colonna
  - Errore nella valutazione dell'equilibrio liquido/vapore
2. Fluidodinamica scorretta:
  - Elevata portata di gas di stripping
  - Riempimenti danneggiati, sporchi o intasati
  - Allagamento della colonna
  - Elevata portata di riflusso
3. Eccessivo schiumeggiamento in colonna:
  - Idrocarburi liquidi trascinati nel glicole dal Flash drum
  - Variazione proprietà termodinamiche glicole

#### **3.3.1 Trasferimento di Materia**

Per prima cosa è stata effettuata un'analisi al fine di verificare la presenza di eventuali inefficienze nel trasferimento di materia come possibile causa per la perdita di glicole.

Sulla base di dati raccolti da Comart in anni passati durante visite in impianto non sono stati riscontrati particolari anomalie nei parametri di processo che potessero far pensare ad elevate concentrazioni di TEG nella fase vapore in uscita dalla colonna. In particolar modo è stato verificato che la temperatura dei gas in uscita dalla testa si fosse mantenuta vicino al set point di 93.9 °C. Questo parametro infatti, come già citato in precedenza è il primo indice di eventuale eccessiva concentrazione di TEG in uscita con il vapore d'acqua.

È stata effettuata una rapida verifica sulla distribuzione di liquido nella colonna. La maldistribuzione del liquido sul riempimento genera infatti una significativa diminuzione dell'efficienza del trasporto di materia. L'area dei riempimenti effettivamente bagnata diminuisce al diminuire della portata di liquido; esiste un minimo della portata di liquido per valutare l'effettiva efficienza dei riempimenti.

Per effettuare questa verifica è stata calcolata la wetting rate, definita come:



$$L_W = \frac{L}{A \cdot \rho_L \cdot S_B} \quad (5)$$

Con A la sezione della colonna,  $\rho_L$  la densità del liquido e  $S_B$  l'area superficiale per unità di volume del riempimento (per Pall Rings da 1.5" uguale a  $144 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ).

Per questo parametro Coulson suggerisce un valore minimo raccomandato di  $0.08 \text{ m}^3/\text{mh}$  per riempimenti random con dimensioni comprese tra 25 e 75 mm. Per valori minori della wetting rate sui riempimenti non si formerà un film continuo di liquido e non tutta l'area disponibile risulterà efficace per lo scambio di materia.

| WETTING RATE |        |                                 |
|--------------|--------|---------------------------------|
| <b>TOP</b>   | 0,0029 | $\text{m}^3/\text{m}^*\text{h}$ |
| <b>BOT</b>   | 0,2732 | $\text{m}^3/\text{m}^*\text{h}$ |

Tabella 3.5 - Wetting rate

In Tabella 3.5 sono riportati i valori della wetting rate per entrambe le sezioni top e bottom della colonna. Com'era prevedibile per la sezione superiore della colonna non risulta verificato ma, come già descritto in precedenza, il numero di stadi di equilibrio presenti in colonna sono quasi il doppio del necessario proprio per tenere conto di questa maldistribuzione di liquido in questa sezione.

### Valutazione influenza gas di stripping

Successivamente è stata effettuata un'analisi sull'influenza dei gas incondensabili, provenienti dalla colonna di stripping sottostante al reboiler, sull'equilibrio liquido-vapore tra l'acqua e il TEG.

Per prima cosa è stato effettuato un confronto tra l'impianto caso di studio e altri impianti progettati da Comart che non hanno presentato problemi di inefficienza durante il loro normale funzionamento. Il parametro utilizzato per effettuare il confronto è stato la portata specifica, calcolata come il rapporto tra il gas di stripping in ingresso all'unità di rigenerazione e il TEG circolante. La scelta della portata di gas di stripping da inviare alla colonna è legata alla purezza di TEG richiesta dalle specifiche dell'impianto.

Come già citato in precedenza, l'impianto caso di studio presenta elevate percentuali di gas acidi nella corrente di gas umido da trattare; per tale motivo, gli impianti con i quali effettuare il confronto sono stati selezionati fra quelli che non presentavano questa caratteristica.

Com'è possibile vedere dai risultati riportati in Tabella 3.6, l'impianto caso di studio non presenta condizioni operative stringenti per quanto riguarda la portata di gas di stripping in confronto ad altri impianti. Nonostante ciò si può notare come la frazione molare del vapore d'acqua risulti particolarmente più bassa degli altri impianti così come la quella del TEG. Questo si traduce in una temperatura in uscita dal condensatore più bassa rispetto agli altri impianti.



Per questo motivo è stata fatta una valutazione sulla stima del simulatore di processo della pressione di saturazione del vapore di testa in presenza di gas acidi. Tale valutazione è stata eseguita confrontando la tensione di vapore calcolata da Hysys con dei dati sperimentali ricavati da [9] per un sistema composto da H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e CH<sub>4</sub> con frazione molare percentuale rispettivamente di 50%, 5%, 40% e 5%. Dai risultati riportati in Figura 3.8 è possibile osservare come il modello termodinamico usato nella simulazione stimi correttamente, in particolar modo a bassa pressione, la tensione di vapore della miscela di gas.

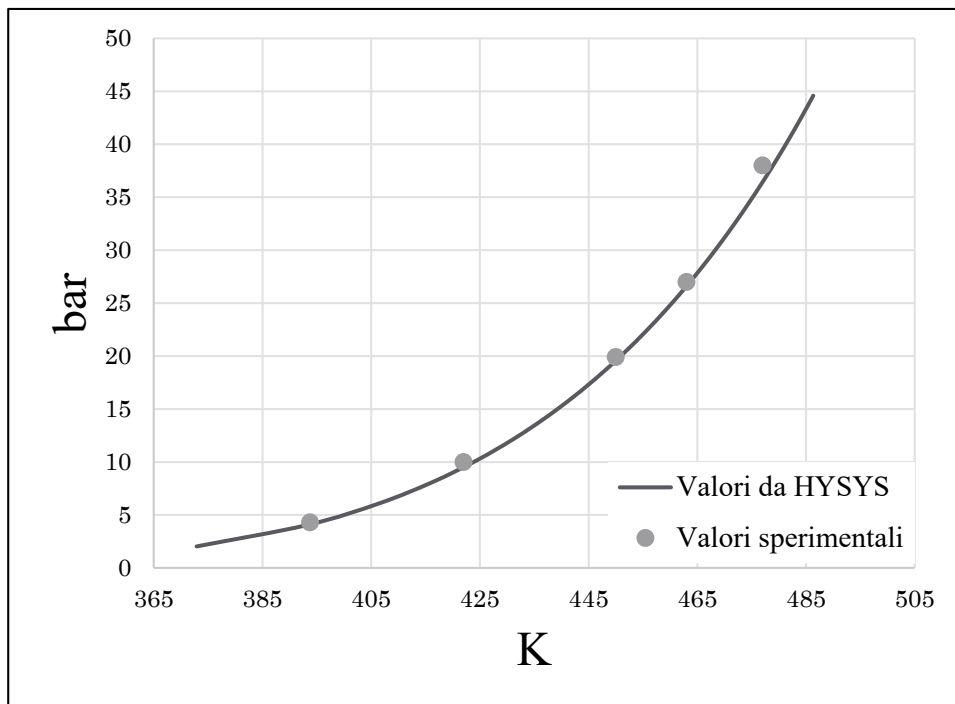


Figura 3.8 - Tensione di vapore al variare della temperatura (H<sub>2</sub>O 50% - CO<sub>2</sub> 5% - H<sub>2</sub>S 40% - CH<sub>4</sub> 5%)

### Modello termodinamico

Nella simulazione in Hysys è stata utilizzata l'equazione di stato di Peng Robinson (PR). Questo modello è infatti suggerito da Hyprotech per gli impianti di disidratazione con TEG. Il modello è semplice ed efficace ma non è molto accurato e presenta alcune limitazioni. L'equazione PR presenta soltanto un valore aggiustabile per ogni coppia di componenti della miscela il che risulta insufficiente a descrivere adeguatamente i dati sperimentali. Essa inoltre spesso sovrastima la quantità di TEG in uscita dalla colonna di rigenerazione. La causa di questo errore è dovuto alla scorretta stima della solubilità del TEG negli idrocarburi tramite i parametri binari delle varie coppie TEG/idrocarburo.

In letteratura sono disponibili vari studi nei quali l'impianto di disidratazione viene simulato utilizzando nuovi e più efficaci modelli termodinamici (CPA, TST) ([10], [11]). Questi però risultano essere efficaci soltanto nel dimensionamento della colonna di assorbimento nella quale la pressione di esercizio risulta essere di molto più alta in confronto alla colonna di rigenerazione.

Gli errori nel calcolo delle perdite per evaporazione risultano comunque trascurabili. La maggior parte delle perdite di glicole dall'impianto si hanno infatti in caso di trascinamenti di liquido attraverso schiume persistenti o a gocce trascinate dal vapore [12].

### **3.3.2 Fluidodinamica**

Nello studio dei possibili problemi legati alla fluidodinamica è stata analizzata in prima battuta l'eventualità che la colonna operi in condizioni di allagamento. L'allagamento, o *flooding point*, può essere definito come: "Una regione in cui si verifica un repentino aumento delle perdite di carico della colonna. Un ulteriore sintomo che si registra è un eccessivo trascinamento di liquido verso la testa della colonna" [13]. Da questa definizione si capisce che questa condizione di funzionamento anomalo può essere una delle cause di malfunzionamento della colonna caso di studio.

In questa fase sono state analizzate tutte le possibili cause di questa tipologia di malfunzionamento già elencate in precedenza. Sulla base delle visite effettuate da Comart in impianto sono stati esclusi tutti i problemi dovuti a difetti costruttivi della colonna (errata coibentazione, riempimenti danneggiati etc.). Nelle stesse visite sono stati analizzati anche i parametri operativi della colonna da DCS e sono state escluse anomalie dovute a portate in colonna diverse da quelle di progetto.

Non essendo stato possibile reperire tutti i dati necessari per effettuare un'analisi approfondita delle condizioni operative attuali dell'impianto, in particolar modo l'andamento delle perdite di carico subite dalla fase gas nell'attraversamento del riempimento, è stata effettuata una verifica sul dimensionamento del diametro della colonna.

La verifica è stata eseguita importando nel software della Sulzer SULCOL (descritto in appendice) i dati della simulazione con Hysys ed inserendo i dati relativi alle caratteristiche geometriche della colonna. Come verifica del dimensionamento è stato scelto un System Factor pari a 0.8 come suggerito nel software stesso per questa colonna di distillazione. Il valore del System Factor scelto corrisponde ad utilizzare perdite di carico nella correlazione del GPSA di 21 mmH<sub>2</sub>O/m, valore in accordo con le regole del pollice proposte da Branam [14] per sistemi moderatamente soggetti a formazione di schiume.

La verifica è stata effettuata sia con le portate utilizzate in fase di progetto che con quelle circolanti nelle normali condizioni operative.

Com'è possibile vedere dal report Figura 3.9, in entrambi i casi, anche con questi valori più stringenti di perdite di carico ammissibili, la colonna risulta adeguatamente dimensionata in quanto sono stati ottenuti valori del capacity factor entro i limiti suggeriti da Sulzer, sufficientemente lontani cioè dal flooding della colonna. Per il corretto funzionamento della colonna bisogna scegliere infatti un diametro tale da mantenere il capacity factor compreso tra 50 e 80 %.

PRELIMINARY DESIGN - IT WILL BE OPTIMIZED IN CASE OF ORDER

SULCOL 3.0

**SULZER**  
Sulzer Chemtech

Reference:  
Company:  
Service:  
Item:  
Date Run:

PACKING DESIGN Section 1

Section 1

Geometry Data

|                       |          |
|-----------------------|----------|
| Geometry:             | Packing1 |
| Packing Type:         | PR1.5    |
| Material:             | 316 L    |
| Column Diameter [mm]: | 591      |
| Packing height [m]:   | 2,450    |
| NTS:                  | ≈ 6      |
| HETP [mm]:            | 427      |

Fluid Data

|                               | Design<br>Top | Design<br>Btm | Min<br>Top | Min<br>Btm |
|-------------------------------|---------------|---------------|------------|------------|
| Gas:                          |               |               |            |            |
| Flow Multiplier [%]:          | 100           | 100           | 77         | 77         |
| Mult. Vapor Rate [kg/h]:      | 970,5         | 855,2         | 747,3      | 658,5      |
| Density [kg/m <sup>3</sup> ]: | 0,779         | 0,990         | 0,779      | 0,990      |
| Viscosity [cP]:               | 0,0123        | 0,0141        | 0,0123     | 0,0141     |
| QV [m <sup>3</sup> /s]:       | 0,35          | 0,24          | 0,27       | 0,18       |
| Liquid:                       |               |               |            |            |
| Flow Multiplier [%]:          | 100           | 100           | 80         | 80         |
| Mult. Liquid Rate [kg/h]:     | 118,6         | 10881,6       | 94,9       | 8705,2     |
| Density [kg/m <sup>3</sup> ]: | 1023,17       | 1008,34       | 1023,17    | 1008,34    |
| Surface Tension [mN/m]:       | 49,45         | 34,32         | 49,45      | 34,32      |
| Viscosity [cP]:               | 0,933         | 1,290         | 0,933      | 1,290      |
| QL [m <sup>3</sup> /h]:       | 0,12          | 10,79         | 0,09       | 8,63       |
| System Factor:                | 0,80          | 0,80          | 0,80       | 0,80       |

Hydraulic Data

|   |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Capacity [%]:   | 44,5  | 72,2  | 34,3  | 56,3  |
| F-Factor [Pa <sup>0.5</sup> ]:                        | 1,11  | 0,87  | 0,86  | 0,67  |
| Spec. liquid load [m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h]: | 0,42  | 39,34 | 0,34  | 31,47 |
| Pressure drop [mbar/m]:                               | 1,20  | 1,44  | 0,71  | 0,75  |
| Flow Parameter:                                       | 0,003 | 0,399 | 0,004 | 0,414 |
| Liquid Holdup [%]:                                    | 3,5   |       | 3,0   |       |
| Bed pressure drop [mbar]:                             | 3,24  |       | 1,79  |       |

Copyright © 2016. This information is the exclusive property of Sulzer Chemtech and it can not be distributed to any party without written consent from Sulzer Chemtech. The figures indicated herein are for information purposes only and not binding to the supplier. Any assured quality performance guarantee or specification may only be accepted, if expressly identified as such.

Figura 3.9 - Verifica allagamento colonna

## Ultimate capacity

Un altro parametro fluidodinamico analizzato è stato il system limit o ultimate capacity. Questo viene raggiunto quando la velocità superficiale del vapore supera la velocità di sedimentazione delle gocce di liquido con un determinato diametro. Ad alte velocità di vapore questo trascina la maggior parte del liquido nella colonna. Questo tipo di problema nelle colonne è indipendente dalla geometria delle stesse e non può essere quindi risolto cambiando il tipo di riempimento o modificando la distanza tra i piatti.

Il concetto di system limit è stato sviluppato negli ultimi 40 anni e vari modelli sono stati introdotti per descriverne la dipendenza dalle portate di gas e liquido e dalle proprietà fisiche dei fluidi [15]. Nell'ambito di questo studio di tesi è stata utilizzata la correlazione di Stupin-Kister [16]. Questa correlazione estende il modello sviluppato precedentemente da Stupin a range di portate più basse di  $40 \text{ m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ , oltre le quali il modello di Stupin presenta notevoli errori rispetto ai dati sperimentali.

La ultimate capacity rappresenta la massima capacità delle colonne in controcorrente (a piatti o a riempimento). Essa è ricavata partendo dal bilancio di forze sulle gocce di liquido (forza di gravità vs. forza di attrito generata dal vapore). Di seguito sono riportate le formule usate per la verifica del system limit della colonna di rigenerazione:

$$C_{S, ult} = (\text{minore tra } C_1 \text{ e } C_2) \quad (6)$$

$$C_1 = 0.455 \cdot (1-F) \cdot (\sigma/\Delta\rho)^{0.25} - 1.4 \cdot L_S \quad (7)$$

$$C_2 = 0.356 \cdot (1-F) \cdot (\sigma/\Delta\rho)^{0.25} \quad (8)$$

$$F = \frac{1}{1 + 1.4 \cdot (\Delta\rho/\rho_V)^{0.5}} \quad (9)$$

$$L_S = F \cdot L_a \quad (10)$$

$$\Delta\rho = \rho_V - \rho_L \quad (11)$$

con:

$\sigma$  = tensione superficiale del liquido (48,72 mN/m)

$\rho_V$  = densità del vapore (0,788 kg/m<sup>3</sup>)

$\rho_L$  = densità del liquido (1028 kg/m<sup>3</sup>)

$L_a$  = velocità superficiale del liquido



La  $C_{s,ult}$  calcolata con le formule sopra riportate è stata quindi confrontata con la capacità effettiva della colonna calcolata come:

$$C_0 = V_a \cdot \sqrt{\rho_V / \Delta\rho} \quad (12)$$

in cui  $V_a$  è la velocità superficiale del vapore.

La verifica dell'ultimate capacity è stata effettuata utilizzando i dati relativi alle portate e alle proprietà dei fluidi utilizzati nella verifica dell'allagamento per la sezione superiore della colonna. Dai risultati riportati in Tabella 3.7 è possibile notare che la  $C_{S,ult}$  così ottenuta risulta essere pari a 0,163, significativamente maggiore della capacità effettiva della colonna.

|            | <b>Ls<br/>(m/s)</b> | <b>F</b> | <b>C<sub>1</sub> (m/s)</b> | <b>C<sub>2</sub> (m/s)</b> | <b>C<sub>0</sub> (m/s)</b> |
|------------|---------------------|----------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| <b>TOP</b> | 2,55E-06            | 0,022    | 0,204                      | 0,163                      | 0,035                      |

Tabella 3.7 - Calcolo di verifica della ultimate capacity

Su questa verifica è possibile fare un ulteriore commento considerando che il condensatore di testa posto sopra il letto a riempimento è dotato di alcuni baffle orizzontali necessari per migliorare l'efficienza di scambio termico. Le gocce di liquido eventualmente trascinate quindi, sbattendo contro questi elementi solidi, vengono abbattute ricadendo sui riempimenti.

In definitiva si può escludere che la colonna presenti problemi significativi di trascinamento. Il diametro della colonna risulta sufficientemente grande da permettere alle particelle di liquido eventualmente trascinate di ricadere sul letto a riempimento.

### 3.3.3 Foaming

Sulla base delle valutazioni fin qui descritte, l'unica spiegazione possibile della causa dell'inefficienza della colonna sembra essere la formazione massiccia di schiume persistenti all'interno della colonna.

#### Struttura

La schiuma si forma quando bolle di vapore risalgono all'interno di un liquido senza unirsi con altre bolle o rompersi e disperdersi nello spazio vapore. La durata delle schiume può variare da pochi secondi a ore. Schiume moderatamente stabili persistono per 2-3 minuti.

Sulla base della frazione di liquido si possono individuare due tipi di schiume, schematizzate in Figura 3.10:

1. *Kugelschaum*: si trova immediatamente sopra la superficie del liquido dove, a causa della elevata frazione di liquido ( $1-\phi$ ), le bolle di vapore difficilmente interagiscono tra loro. Le bolle assumono forma sferica e la forza di gravità tende a drenare il liquido verso il basso.
2. *Schiuma poliedrica*: salendo verso l'alto la quantità di liquido risulta minore e l'unione delle bolle di vapore e la loro rottura risulta più evidente. In questo tipo di schiuma tre lamellae sono unite in un cosiddetto Plateau border con un angolo di  $120^\circ$ .

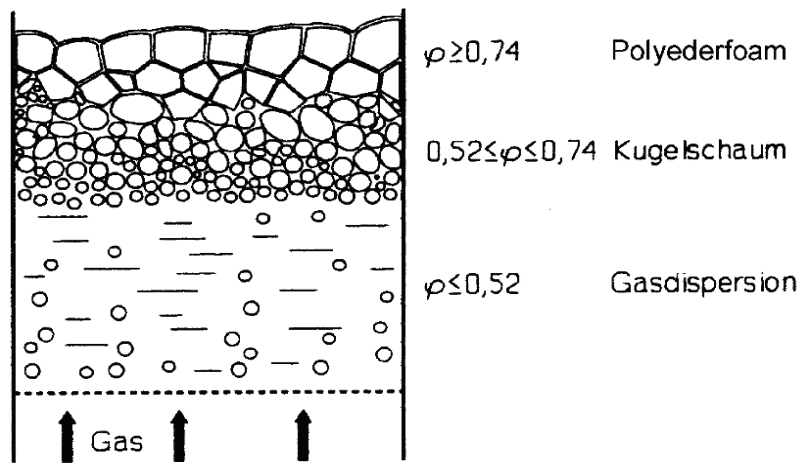


Figura 3.10 – Caratterizzazione tipi di schiume in funzione della frazione di gas [20]

Le particelle di liquido e le bolle di gas tendono naturalmente ad assumere forma sferica per minimizzare l'energia libera di superficie totale. La forza responsabile di questo comportamento è la tensione superficiale. Essa causa una differenza di pressione su superfici curve, con un aumento nel lato concavo (interno della bolla). Essendo la pressione all'interno della bolla uniforme, la differenza di raggio al Plateau border causa una differenza di pressione all'interno del liquido (calcolabile come  $\Delta P=2\sigma/R$ ) e, di conseguenza, un flusso capillare che determina l'assottigliamento delle lamellae e il collasso della schiuma. Più bassa è la tensione superficiale minore sarà la differenza di pressione e quindi il flusso capillare nel film di liquido.

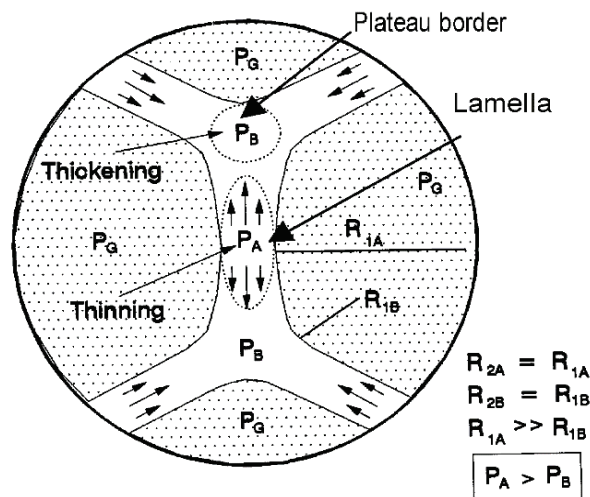


Figura 3.11 - Lamellae e Plateau border in schiume poliedriche [20]

Molte schiume aventi persistenza significativa sono composte da gas, liquido e da un terzo componente che può essere: una macromolecola, un solido finemente disperso o un composto tensioattivo. I liquidi puri tendono non a formare schiume.

### Stabilità

Gli strati di liquido che circondano le bolle di gas possono essere descritti come delle membrane che possono stirarsi o contrarsi a seconda delle forze laterali che agiscono su di esse. La stabilità delle schiume può essere spiegata quindi in termini di forze che agiscono sul film di liquido:

- Gravità: drena il liquido attraverso il film tra due bolle adiacenti
- Tensione di interfaccia: favorisce l'unione delle bolle e quindi la loro scomparsa
- Forze capillari: tendono a stabilizzare la superficie delle bolle
- Viscosità: si oppone allo scorrimento del liquido sulla superficie del film

Le forze elencate però non risultano sufficienti a stabilizzare la schiuma. Comunemente quattro meccanismi agiscono contro la forza di gravità e la tensione interfacciale verso la stabilizzazione della schiuma:

1. Effetto Marangoni: I composti a più bassa tensione superficiale tendono a depositarsi sulla superficie dei liquidi. Quando un liquido drena attraverso una superficie di un film attorno ad una bolla assottiglia la parte superiore della stessa. La tensione superficiale in questa zona assottigliata aumenta e determina un flusso di liquido verso di essa a causa di un gradiente di tensione superficiale. Questo effetto contrasta il drenaggio del liquido e quindi stabilizza la schiuma.
2. Effetto Marangoni indotto: questo effetto stabilizza la schiuma quando la tensione superficiale aumenta a causa di un trasferimento di materia o di un gradiente di temperatura, quando cioè in una colonna di distillazione il componente più volatile presenta una tensione superficiale maggiore di quello meno volatile. Il gradiente di tensione superficiale risucchia il liquido all'interno del film opponendosi così al drenaggio dello stesso.
3. Schiuma tipo Ross: una interazione soluto-solvente debole può causare formazione di schiume persistenti. Questo effetto aumenta all'aumentare della tendenza alla separazione dei componenti.
4. Formazione di uno strato gelatinoso: la formazione di questo strato blocca il liquido nel film tra due bolle per cui la forza gravitazionale e lo stress capillare risultano insufficienti per causare il flusso di liquido. Lo strato gelatinoso può essere generato da forze intermolecolari o da composti chimici estranei al sistema.

Le schiume formate dal solo effetto Marangoni risultano essere meno stabili e persistenti di quelle generate tramite l'effetto Marangoni indotto e delle schiume di tipo Ross. Schiume particolarmente stabili vengono invece formate inizialmente dall'effetto Marangoni il quale viene poi sostituito dalla formazione dello strato gelatinoso nel film di liquido [17].

Un altro possibile meccanismo di stabilizzazione delle schiume è dovuto all'approvvigionamento di liquido proveniente dall'alto. Questo può essere causato o dalla "rottura" delle schiume soprastanti oppure, nelle colonne di separazione, da portate di riflusso o dall'alimentazione.

### **Colonne a riempimento**

Da studi sperimentali, condotti da Senger [18], è stato riscontrato che la presenza significativa delle schiume si ha in genere nelle sezioni inferiori delle colonne e che la variazione di portata di liquido influenza maggiormente la tendenza a formare schiume rispetto a quella di gas.

Nelle colonne di separazione il sintomo principale della presenza di schiume persistenti è un aumento eccessivo delle perdite di carico e quindi un avvicinamento repentino alle condizioni di flooding. Perdite di carico superiori a 1" di colonna liquida per metro di riempimento suggeriscono un problema di schiumeggiamento in colonne riempite. Spesso viene anche riscontrato un aumento significativo della frazione di liquido trascinato in testa e nei casi peggiori perdita di efficienza di trasferimento di materia [19].

Predire l'insorgere di problemi di schiumeggiamento risulta ancora oggi difficile; è pratica comune, in sistemi notoriamente soggetti a questa problematica, sovradimensionare le colonne tramite il già citato system factor. Recenti studi hanno comunque dimostrato che l'utilizzo di questo metodo di dimensionamento in molti casi fallisce nella predizione della diminuzione del punto di loading [20].

La colonna di distillazione presente nel processo di rigenerazione del TEG può essere definita come sistema ad "effetto Marangoni negativo" in quanto il componente più volatile ha una tensione superficiale maggiore del componente meno volatile ( $H_2O = 73 \text{ mN/m}$ ,  $TEG = 45.5 \text{ mN/m}$  a  $20^\circ\text{C}$ ). Questi tipi di sistemi difficilmente presentano tendenza a formare schiume persistenti in quanto il trasferimento di materia contrasta l'effetto Marangoni.

Molti dei problemi di schiumeggiamento tipici delle colonne di distillazione di quest'impianto possono essere imputati quindi ad una scorretta gestione del glicole. Le principali anomalie si possono riassumere come segue:

- *Decomposizione*: può avvenire per ossidazione se intervengono infiltrazioni di ossigeno nel sistema, per aumento di temperatura oltre  $206^\circ\text{C}$  dovuta ad un malfunzionamento del reboiler o a hot spots in corrispondenza di depositi di solidi o di Sali
- *Basso pH*: il normale pH del TEG deve essere mantenuto intorno a 7-8. Un pH sotto questi valori favorisce la formazione di schiume, la corrosione e la degradazione del glicole. Le principali cause di pH acido sono: presenza eccessiva di gas acidi quali  $CO_2$  o  $H_2S$  e formazione di composti acidi dalla degradazione del TEG.

- Accumulo di idrocarburi liquidi: nella colonna di assorbimento idrocarburi liquidi possono essere assorbiti dal glicole o possono condensare per una non corretta differenza di temperatura tra il gas e il TEG. Se non adeguatamente abbattuti dallo scrubber e dal separatore trifase possono flashare una volta raggiunto il reboiler della colonna di rigenerazione trascinando il TEG fuori dalla testa della colonna.

Queste cause elencate sono comuni in tutti gli impianti di disidratazione con TEG. Nell'impianto caso di studio sono presenti quindi una sezione di filtraggio, già descritta in precedenza (paragrafo 2.1), e due di aggiunta di additivi per la regolazione del pH e per l'immissione di un agente antischiuma. Il controllo del pH della soluzione viene effettuato con la MDEA mentre l'antischiuma è composto da una emulsione di polidimetilsilossano. Questi additivi vengono aggiunti nella corrente di Glicole rigenerato in ingresso alla colonna di assorbimento (Lean) e se necessario nella corrente di glicole in uscita dal Flash Drum (Rich). Questo sistema di stabilizzazione del glicole non viene operato in continuo ma viene regolato manualmente quando ritenuto opportuno dai responsabili di impianto, questo infatti non può essere utilizzato come soluzione definitiva dei problemi di schiumeggiamento in colonna ma solo in caso di effettiva necessità.

Nell'impianto caso di studio, durante le già citate visite, non sono stati riscontrati particolari problemi nell'esercizio dello scrubber o del Flash Drum che facessero pensare ad un inquinamento del glicole da parte di una certa quantità di idrocarburi liquidi. Inoltre, alcuni campioni di TEG sono stati raccolti sia della corrente in ingresso alla colonna di assorbimento che della corrente in ingresso alla colonna di distillazione. Attraverso un'analisi visiva è stato notato che questi campioni risultassero di colore scuro sintomo di elevata degradazione o contaminazione da prodotti di corrosione (quali ad esempio FeS, FeCO<sub>3</sub>, etc.). Per questo motivo è stata effettuata una verifica sui tempi e le modalità di sostituzione dei filtri al fine di ottimizzarne l'efficacia nella prevenzione della formazione di schiume in colonna.

La massiccia presenza di gas acidi nella soluzione risulta essere quindi la principale indiziata come responsabile dei problemi di perdita di glicole di questo impianto.

Il pH delle correnti di glicole in ingresso alla colonna di distillazione e di quello in ingresso alla colonna di assorbimento è stato misurato per un periodo di tempo significativo allo scopo di regolare efficacemente la quantità di MDEA da inviare nel sistema. Da queste misurazioni è risultato che il pH del Rich oscilla attorno a valori di 4.5 mentre in sistemi normali dovrebbe essere mantenuto intorno a 7 e inoltre per la corrente Lean è stato misurato essere intorno a 6.5 mentre dovrebbe essere mantenuto a 8. È da evidenziare però che monitorando le perdite di glicole durante queste operazioni, è stato riscontrato che, anche portando il pH di entrambe le correnti a valori normali, le perdite non sono state ridotte in maniera significativa. Le ammine aggiunte come protezione per la degradazione del glicole trietilenico sembrano quindi non essere particolarmente efficaci in questo impianto. Bisogna considerare anzi che la stessa MDEA può reagire con i gas acidi presenti nel sistema generando agenti schiumogeni, i quali hanno un effetto significativo anche a basse concentrazioni.

Nell'impianto caso di studio non sono stati rilevati significativi fenomeni di corrosione dovuti alla presenza dei gas acidi. In questi sistemi infatti questa è inibita grazie alla formazione di un film di protezione costituito da particelle molto fini (1-2  $\mu\text{m}$ ) [21]. Proprio queste particelle però possono facilmente disperdersi nella soluzione e, non potendo essere bloccate dai filtri, possono influire anche loro sulla tendenza a formare schiume.

Da queste valutazioni si può dedurre che la presenza dei gas acidi influenza in qualche modo la chimica della soluzione inducendo problemi di schiumeggiamento che portano ad un eccessivo trascinarsi di liquido particolarmente accentuati nella colonna di distillazione.

### **3.3.4 Analisi di laboratorio**

Sulla base delle considerazioni fatte, in questo studio di tesi sono state effettuate delle analisi sperimentali in laboratorio, in collaborazione con il Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" dell'Università di Bologna, al fine di valutare l'influenza dei gas di acidi sulle proprietà fisiche della miscela glicole/acqua. In particolare sono state effettuate misurazioni di viscosità e tensione superficiale di una miscela TEG/acqua al 80% mol. in TEG in presenza di gas acidi in varie concentrazioni.

Al fine di ottenere dei dati di riferimento della soluzione "bianca" sono state effettuate inoltre le misure di viscosità e tensione superficiale della miscela TEG/acqua senza gas acidi alle temperature di: 25, 35, 50, 80 °C.

**La soluzione madre di CO<sub>2</sub>** è stata preparata facendo gorgogliare CO<sub>2</sub> in forma gassosa all'interno della soluzione TEG/acqua utilizzando l'apparato schematizzato in Figura 3.16. Nella camera sviluppo gas la CO<sub>2</sub> in forma gassosa viene generata attraverso la reazione tra sodio bicarbonato (circa 20 g) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M (circa 100 mL). La CO<sub>2</sub> prodotta viene convogliata con un tubo a tenuta al gorgogliatore contenente 700 mL circa di soluzione di TEG /acqua (x<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0.2). La CO<sub>2</sub> in eccesso viene liberata in atmosfera.

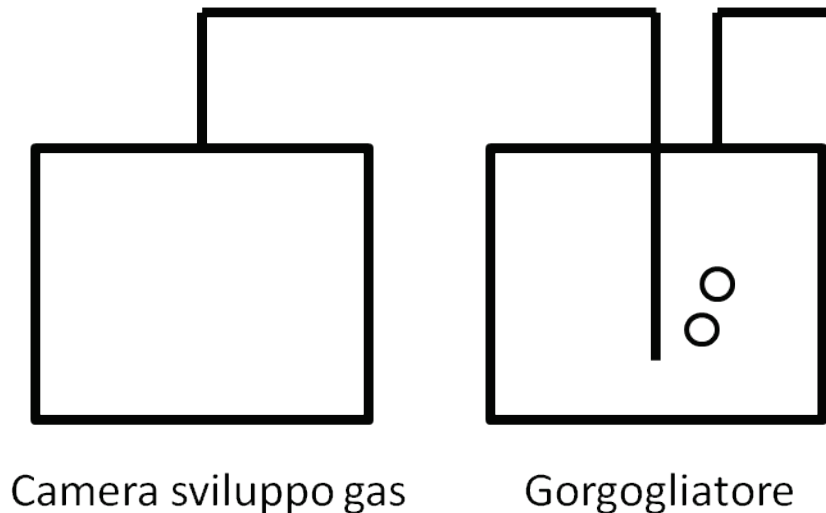


Figura 3.12 - Apparato utilizzato per la preparazione della soluzione madre di CO<sub>2</sub>

Alla fine del processo la soluzione madre di CO<sub>2</sub> viene prelevata dal gorgogliatore e conservata in un contenitore sigillato in frigorifero ed è stata poi utilizzata per la preparazione delle soluzioni più diluite.

La concentrazione di CO<sub>2</sub> nella soluzione madre è stata determinata con una retrotitolazione acido base con una procedura analoga a quella riportata in [22]. A 10 mL di soluzione di CO<sub>2</sub> vengono aggiunti 40 mL di Ba(OH)<sub>2</sub> 0,025 M precedentemente normalizzato con HCl 0,1 M. Il bario carbonato precipita in seguito alla reazione:



L'eccesso di Bario idrossido rimasto in soluzione viene titolato con HCl (0,1 M) utilizzando come indicatore fenolftaleina, secondo la reazione:





Dopo titolazione la soluzione madre è risultata avere una concentrazione pari a 0,020-0,030 M a seconda delle condizioni di gorgogliamento. Come già detto, essa è stata utilizzata per preparare le altre soluzioni di CO<sub>2</sub> sottoposte alle misure di tensione superficiale e viscosità, insieme al solvente.

**La soluzione madre di H<sub>2</sub>S** è stata preparata facendo gorgogliare H<sub>2</sub>S in forma gassosa all'interno della soluzione TEG/acqua utilizzando l'apparato schematizzato in Figura 3.13. Nella camera sviluppo gas, l'H<sub>2</sub>S in forma gassosa viene generato attraverso la reazione tra solfuro di sodio nona idrato (circa 50 g) e HCl concentrato M (circa 200 mL). L'H<sub>2</sub>S prodotto viene convogliato con un tubo a tenuta al gorgogliatore contenente circa 600 mL di soluzione di TEG/acqua (x<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0.2). L'H<sub>2</sub>S in eccesso è inviato a una trappola contenente una soluzione di NaOH al 10 % (m/V).

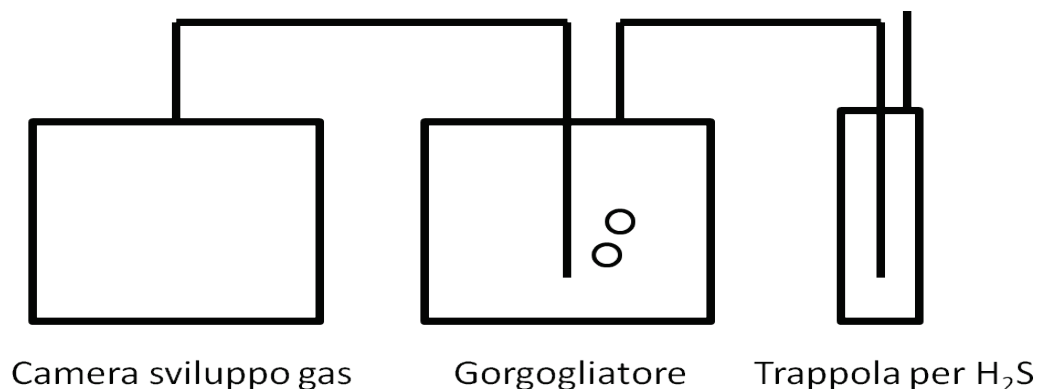
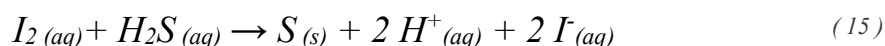


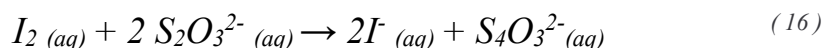
Figura 3.13 - Apparato utilizzato per la produzione della soluzione madre di H<sub>2</sub>S

Alla fine del processo la soluzione madre di H<sub>2</sub>S viene prelevata dal gorgogliatore e conservata in un contenitore sigillato in frigorifero ed è stata utilizzata per la preparazione delle soluzioni più diluite.

La concentrazione di H<sub>2</sub>S nella soluzione madre è stata determinata con una retrotitolazione iodimetrica come riportato in [23]. A 10 mL di I<sub>2</sub> 0,05 M vengono aggiunti 10 mL di HCl 1 M e 1 mL di soluzione di H<sub>2</sub>S. Lo iodio reagisce con H<sub>2</sub>S secondo la reazione:



L'eccesso di I<sub>2</sub> rimasto in soluzione viene titolato con sodio tiosolfato (0.1 M) utilizzando come indicatore salda d'amido, secondo la reazione:



Dopo titolazione la soluzione madre è risultata avere una concentrazione pari a 0.185 M. Come già detto, essa è stata utilizzata per preparare le altre soluzioni di H<sub>2</sub>S sottoposte alle misure di tensione superficiale e viscosità. Le due soluzioni madre di CO<sub>2</sub> e di H<sub>2</sub>S sono servite anche per la preparazione delle soluzioni contenenti entrambi i gas.

### Risultati e commenti

Le misure di viscosità sono state condotte con un viscosimetro a rotazione (Rotovisco Haake RV1) e quelle di tensione superficiale con un tensiometro che utilizza una sonda ad anello di platino (Krüss K11 MK4), impiegando un termometro ad acqua per mantenere la temperatura costante ai valori definiti.

Di seguito verranno riportate le tabelle con i risultati ottenuti alle varie temperature e concentrazioni di gas.

| Tensione Superficiale (mN/m) |                      |      |                            |      |                             |      |                            |       |                            |      |
|------------------------------|----------------------|------|----------------------------|------|-----------------------------|------|----------------------------|-------|----------------------------|------|
| T                            | TEG/H <sub>2</sub> O |      | CO <sub>2</sub> x = 0.0005 |      | CO <sub>2</sub> x = 0.00075 |      | CO <sub>2</sub> x = 0.0014 |       | CO <sub>2</sub> x = 0.0023 |      |
|                              | Media                | σ    | Media                      | σ    | Media                       | σ    | Media                      | σ     | Media                      | σ    |
| 25                           | 45.27                | 0.03 | 45.29                      | 0.01 | 44.93                       | 0.03 | 44.92                      | 0.003 | 45.00                      | 0.02 |
| 35                           | 44.22                | 0.05 | 44.16                      | 0.02 | 44.22                       | 0.03 | 44.18                      | 0.03  | 44.26                      | 0.02 |
| 50                           | 43.14                | 0.08 | 42.84                      | 0.05 | 42.90                       | 0.05 | 42.92                      | 0.07  | 42.80                      | 0.09 |
| 80                           | 41.2                 | 0.2  | 41.98                      | 0.07 | 41                          | 0.1  | 41.2                       | 0.1   | 41.2                       | 0.3  |

Tabella 3.8 - Tensione superficiale delle soluzioni di CO<sub>2</sub>

| Tensione Superficiale (mN/m) |                      |      |                            |      |                             |      |                           |      |                           |      |
|------------------------------|----------------------|------|----------------------------|------|-----------------------------|------|---------------------------|------|---------------------------|------|
| T                            | TEG/H <sub>2</sub> O |      | H <sub>2</sub> S x = 0.005 |      | H <sub>2</sub> S x = 0.0075 |      | H <sub>2</sub> S x = 0.01 |      | H <sub>2</sub> S x = 0.02 |      |
|                              | Media                | σ    | Media                      | σ    | Media                       | σ    | Media                     | σ    | Media                     | σ    |
| 27                           | 44.90                | 0.03 | 44.78                      | 0.02 | 44.52                       | 0.02 | 44.55                     | 0.03 | 44.36                     | 0.05 |
| 35                           | 44.27                | 0.05 | 44.16                      | 0.05 | 44.3                        | 0.1  | 43.99                     | 0.04 | 43.79                     | 0.04 |
| 50                           | 43.37                | 0.07 | 42.94                      | 0.09 | 42.99                       | 0.08 | 42.95                     | 0.08 | 42.07                     | 0.09 |
| 80                           | 41.1                 | 0.1  | 40.9                       | 0.1  | 40.7                        | 0.1  | 40.8                      | 0.2  | 40.3                      | 0.1  |

Tabella 3.9 - Tensione superficiale delle soluzioni di H<sub>2</sub>S

| Tensione Superficiale (mN/m) |                      |      |  |      |  |      |  |      |   |      |
|------------------------------|----------------------|------|--|------|--|------|--|------|---|------|
| T                            | TEG/H <sub>2</sub> O |      | H <sub>2</sub> S x = 0.005<br>CO <sub>2</sub> x = 0.0005 |      | H <sub>2</sub> S x = 0.0075<br>CO <sub>2</sub> x = 0.00075 |      | H <sub>2</sub> S x = 0.01<br>CO <sub>2</sub> x = 0.001 |      | H <sub>2</sub> S x = 0.12<br>CO <sub>2</sub> x = 0.0012 |      |
|                              | Media                | σ    | Media  | σ    | Media  | σ    | Media  | σ    | Media   | σ    |
| 27                           | 44.9                 | 0.03 | 44.5   | 0.03 | 44.47  | 0.04 | 44.61  | 0.04 | 44.55   | 0.01 |
| 35                           | 44.27                | 0.05 | 44.03  | 0.05 | 43.9   | 0.04 | 43.94  | 0.04 | 43.9  | 0.1  |
| 50                           | 43.37                | 0.07 | 42.78  | 0.09 | 42.8   | 0.09 | 42.51  | 0.08 | 42.23   | 0.08 |
| 80                           | 41.1                 | 0.1  | 40.7   | 0.1  | 40.6   | 0.1  | 40.5   | 0.1  | 40.2  | 0.1  |

Tabella 3.13 - Tensione superficiale delle soluzioni di H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>

| Viscosità (cP) |                      |     |                            |     |                             |     |                            |       |                            |       |
|----------------|----------------------|-----|----------------------------|-----|-----------------------------|-----|----------------------------|-------|----------------------------|-------|
| T              | TEG/H <sub>2</sub> O |     | CO <sub>2</sub> x = 0.0005 |     | CO <sub>2</sub> x = 0.00075 |     | CO <sub>2</sub> x = 0.0014 |       | CO <sub>2</sub> x = 0.0023 |       |
|                | Media                | σ   | Media                      | σ   | Media                       | σ   | σ                          | Media | σ                          | Media |
| 25             | 39.6                 | 0.1 | 39.0                       | 0.1 | 39.5                        | 0.2 | 39.1                       | 0.3   | 39.2                       | 0.2   |
| 35             | 26.8                 | 0.3 | 26.5                       | 0.1 | 26.6                        | 0.2 | 26.4                       | 0.1   | 26.6                       | 0.2   |
| 50             | 21.1                 | 0.3 | 20.2                       | 0.1 | 20.5                        | 0.2 | 20.4                       | 0.2   | 20.7                       | 0.2   |
| 80             | 15.3                 | 0.3 | 14.5                       | 0.2 | 14.7                        | 0.1 | 14.6                       | 0.2   | 13.9                       | 0.2   |

Tabella 3.12 - Viscosità delle soluzioni di CO<sub>2</sub>

| Viscosità (cP) |                      |     |                            |     |                             |     |                           |       |                           |       |
|----------------|----------------------|-----|----------------------------|-----|-----------------------------|-----|---------------------------|-------|---------------------------|-------|
| T              | TEG/H <sub>2</sub> O |     | H <sub>2</sub> S x = 0.005 |     | H <sub>2</sub> S x = 0.0075 |     | H <sub>2</sub> S x = 0.01 |       | H <sub>2</sub> S x = 0.02 |       |
|                | Media                | σ   | Media                      | σ   | Media                       | σ   | σ                         | Media | σ                         | Media |
| 27             | 36.6                 | 0.1 | 35.9                       | 0.1 | 35.6                        | 0.2 | 35.4                      | 0.1   | 34.6                      | 0.1   |
| 35             | 26.6                 | 0.1 | 26.1                       | 0.1 | 26.5                        | 0.2 | 25.9                      | 0.1   | 26                        | 0.1   |
| 50             | 21.1                 | 0.2 | 21                         | 0.2 | 20.8                        | 0.2 | 20.7                      | 0.3   | 20.5                      | 0.1   |
| 80             | 15                   | 0.1 | 14.9                       | 0.1 | 14.8                        | 0.1 | 14.8                      | 0.1   | 14.7                      | 0.1   |

Tabella 3.11 - Viscosità delle soluzioni di H<sub>2</sub>S

| Viscosità (cP) |                      |     |  |     |  |     |  |     |   |       |
|----------------|----------------------|-----|--|-----|--|-----|--|-----|---|-------|
| T              | TEG/H <sub>2</sub> O |     | H <sub>2</sub> S x = 0.005<br>CO <sub>2</sub> x = 0.0005 |     | H <sub>2</sub> S x = 0.0075<br>CO <sub>2</sub> x = 0.00075 |     | H <sub>2</sub> S x = 0.01<br>CO <sub>2</sub> x = 0.001 |     | H <sub>2</sub> S x = 0.12<br>CO <sub>2</sub> x = 0.0012 |       |
|                | Media                | σ   | Media  | σ   | Media  | σ   | Media  | σ   | σ   | Media |
| 27             | 36.6                 | 0.1 | 35.4   | 0.2 | 35   | 0.2 | 34.7   | 0.1 | 34.2  | 0.1   |
| 35             | 26.6                 | 0.1 | 26.2   | 0.2 | 26.2   | 0.1 | 26.2   | 0.2 | 26.3  | 0.2   |
| 50             | 21.1                 | 0.2 | 21.2   | 0.3 | 20.5   | 0.1 | 20.5   | 0.3 | 20.6  | 0.3   |
| 80             | 15                   | 0.1 | 14.7   | 0.1 | 14.6   | 0.4 | 14.7   | 0.1 | 14.7  | 0.1   |

Tabella 3.10 - Viscosità delle soluzioni di H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>

I risultati ottenuti sia per quanto riguarda le tensione superficiale che la viscosità delle soluzioni evidenziano che la presenza dei due gas non ha effetti molto significativi su tali proprietà (si può solo evidenziare un trend leggermente decrescente con l'incremento della concentrazione). Il parametro più importante nel determinare la variazioni delle due proprietà chimico-fisiche è la temperatura. In letteratura si trovano poche informazioni al riguardo, ma sono in accordo con i risultati ottenuti ([24], [25] e [26]).

Quasi certamente, se le misure fossero state fatte in un sistema chiuso, come lo è la colonna di distillazione, le diminuzioni di tensione superficiale sarebbero state leggermente superiori.

In ogni modo, si può concludere che il cambiamento delle proprietà della miscela TEG/acqua non può essere la causa principale dei fenomeni osservati di formazione di schiume, ma solo una concausa. Molto probabilmente l'effetto potrebbe essere dovuto alla presenza di tensioattivi naturalmente presenti nel metano o generati per degradazione del glicole trietilenico.



## 4 SOLUZIONI

---

Come già discusso nel capitolo precedente la principale causa di perdita di glicole dalla colonna di distillazione può essere imputata ai trascinamenti dovuti a foaming. A partire da questa considerazione sono state studiate varie soluzioni possibili al fine di ridurre quanto più possibile le perdite. Le alternative analizzate sono state progettate avendo come riferimento l'impianto caso di studio ma possono essere applicate sia ad impianti già funzionanti simili a questo che ad impianti di nuova costruzione.

Le soluzioni tecniche proposte sono state scelte sulla base di considerazioni preliminari di fattibilità sia tecnologica che economica, semplicità di progettazione, conduzione e flessibilità di processo in funzione di vincoli interni ed esterni. Solo due tra le innumerevoli alternative conciliano tutti gli aspetti sopra riportati e sono state analizzate in maggior dettaglio. Per ciascuna soluzione è stato effettuato un dimensionamento preliminare delle apparecchiature principali al fine di ricavare una stima economica approssimativa e confrontare la convenienza delle due possibilità.

## 4.1 STRIPPING DEI GAS ACIDI

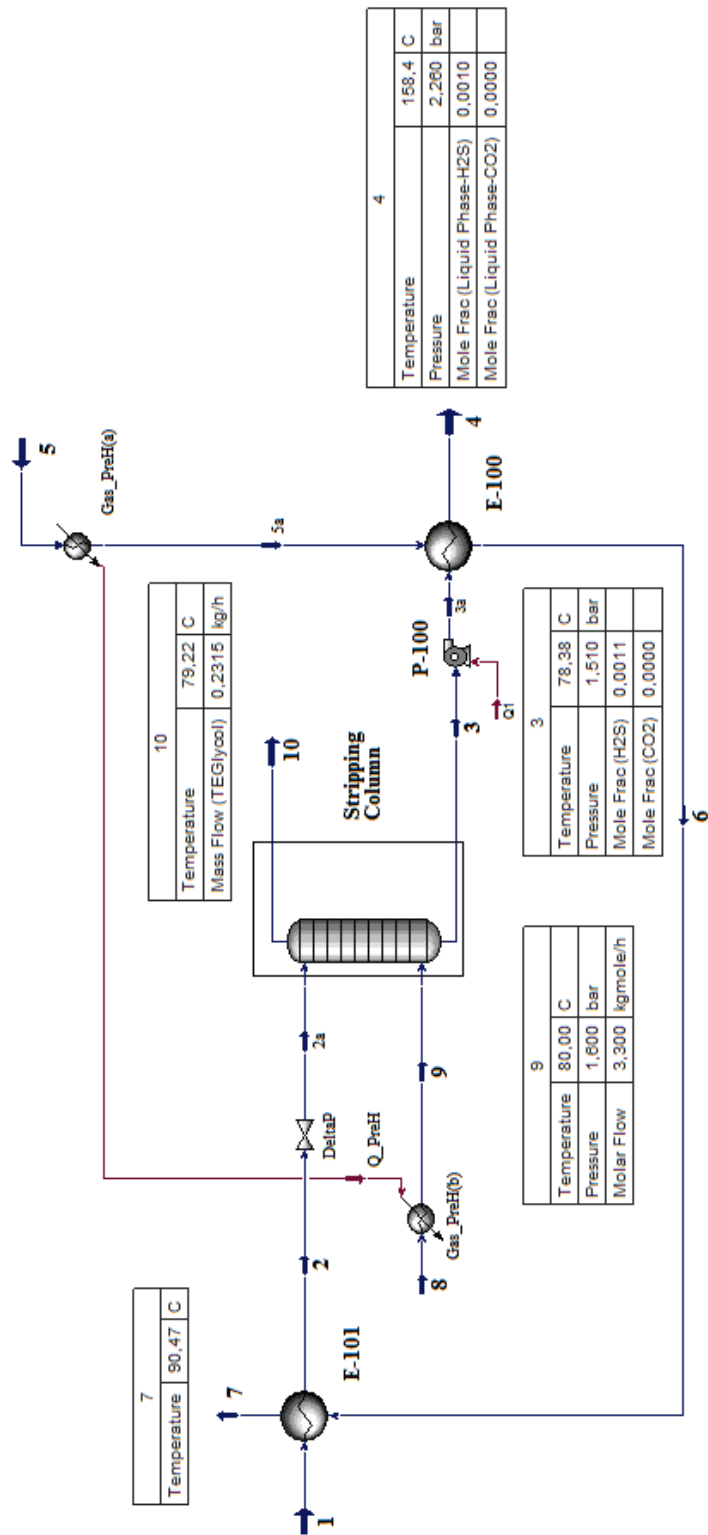


Figura 4.1 - PFD progetto colonna di stripping

| TAG                 | 1                       | 2                       | 2a                      | 3                        | 3a                       | 4                      | 5                      | 5a                      | 6                  | 7                  | 8                | 9                | 10                 |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|--------------------|
| Descrizione         | Rich Glyc da Flash drum | Rich Glyc da Flash drum | Rich Glyc da Flash drum | Rich Glyc da Col. Strip. | Rich Glyc da Col. Strip. | Rich Glyc a Still Col. | Lean Glyc a Surge Drum | Lean Glyc da Surge Drum | Lean Glyc da E-100 | Lean Glyc da E-101 | Gas di stripping | Gas di stripping | Gas da Col. Strip. |
|                     | Unit                    |                         |                         |                          |                          |                        |                        |                         |                    |                    |                  |                  |                    |
| Fraz. Vap. Mass     | 0,00                    | 0,00                    | 0,00                    | 0,00                     | 0,00                     | 0,00                   | 0,00                   | 0,00                    | 0,00               | 0,00               | 1,00             | 1,00             | 1,00               |
| Peso Molecolare     | 114,9                   | 114,9                   | 114,9                   | 119,9                    | 119,9                    | 119,9                  | 146,6                  | 146,6                   | 146,6              | 146,6              | 39,3             | 39,3             | 35,7               |
| Temperatura         | C                       | 57,2                    | 80,5                    | 78,4                     | 78,4                     | 158,4                  | 195,3                  | 194,8                   | 112,4              | 88,3               | 20,1             | 85,0             | 79,2               |
| Pressione           | bar                     | 4,63                    | 4,50                    | 4,32                     | 1,51                     | 2,26                   | 1,19                   | 1,19                    | 1,17               | 1,12               | 1,75             | 1,60             | 1,51               |
| Portata Massica     | kg/h                    | 10739                   | 10739                   | 10739                    | 10557                    | 10557                  | 10226                  | 10226                   | 10226              | 10226              | 130              | 130              | 312                |
| Portata Molare      | kgmole/h                | 93,5                    | 93,5                    | 93,5                     | 88,1                     | 88,1                   | 69,7                   | 69,7                    | 69,7               | 69,7               | 3,3              | 3,3              | 8,7                |
| Portata Volumetrica | m3/h                    | 11,5                    | 15,3                    | 16,3                     | 9,8                      | 11,6                   | 10,5                   | 10,5                    | 9,8                | 9,6                | 44,9             | 60,7             | 166,2              |
| Densità             | kg/m3                   | 930                     | 703                     | 661                      | 1072                     | 910                    | 973                    | 973                     | 1047               | 1068               | 2,9              | 2,1              | 1,9                |
| <b>Componenti</b>   |                         |                         |                         |                          |                          |                        |                        |                         |                    |                    |                  |                  |                    |
| H2O                 | mole%                   | 21,89%                  | 21,89%                  | 21,89%                   | 22,62%                   | 22,62%                 | 2,44%                  | 2,44%                   | 2,44%              | 2,44%              | 0,01%            | 0,01%            | 6,29%              |
| H2S                 | mole%                   | 4,54%                   | 4,54%                   | 4,54%                    | 0,11%                    | 0,11%                  | 0,08%                  | 0,08%                   | 0,08%              | 0,08%              | 0,02%            | 0,02%            | 47,57%             |
| CO2                 | mole%                   | 0,62%                   | 0,62%                   | 0,62%                    | 0,00%                    | 0,00%                  | 0,04%                  | 0,04%                   | 0,04%              | 0,04%              | 0,04%            | 0,04%            | 6,67%              |
| N2                  | mole%                   | 0,02%                   | 0,02%                   | 0,02%                    | 0,01%                    | 0,01%                  | 0,00%                  | 0,00%                   | 0,00%              | 0,00%              | 2,42%            | 2,42%            | 1,08%              |
| Metano              | mole%                   | 0,02%                   | 0,02%                   | 0,02%                    | 0,02%                    | 0,02%                  | 0,03%                  | 0,03%                   | 0,03%              | 0,03%              | 20,70%           | 20,70%           | 7,87%              |
| Etano               | mole%                   | 0,08%                   | 0,08%                   | 0,08%                    | 0,05%                    | 0,05%                  | 0,04%                  | 0,04%                   | 0,04%              | 0,04%              | 21,10%           | 21,10%           | 8,38%              |
| Propano             | mole%                   | 0,23%                   | 0,23%                   | 0,23%                    | 0,12%                    | 0,12%                  | 0,05%                  | 0,05%                   | 0,05%              | 0,05%              | 31,77%           | 31,77%           | 13,23%             |
| i-Butano            | mole%                   | 0,01%                   | 0,01%                   | 0,01%                    | 0,01%                    | 0,01%                  | 0,00%                  | 0,00%                   | 0,00%              | 0,00%              | 4,13%            | 4,13%            | 1,53%              |
| n-Butano            | mole%                   | 0,03%                   | 0,03%                   | 0,03%                    | 0,04%                    | 0,04%                  | 0,02%                  | 0,02%                   | 0,02%              | 0,02%              | 13,71%           | 13,71%           | 5,13%              |
| i-Pentano           | mole%                   | 0,00%                   | 0,00%                   | 0,00%                    | 0,01%                    | 0,01%                  | 0,00%                  | 0,00%                   | 0,00%              | 0,00%              | 2,44%            | 2,44%            | 0,89%              |
| n-Pentano           | mole%                   | 0,00%                   | 0,00%                   | 0,00%                    | 0,01%                    | 0,01%                  | 0,00%                  | 0,00%                   | 0,00%              | 0,00%              | 2,97%            | 2,97%            | 1,09%              |
| n-Hesano            | mole%                   | 0,00%                   | 0,00%                   | 0,00%                    | 0,00%                    | 0,00%                  | 0,00%                  | 0,00%                   | 0,00%              | 0,00%              | 0,71%            | 0,71%            | 0,25%              |
| TEGlycol            | mole%                   | 72,55%                  | 72,55%                  | 72,55%                   | 77,02%                   | 77,02%                 | 97,29%                 | 97,29%                  | 97,29%             | 97,29%             | 0,00%            | 0,00%            | 0,02%              |

Tabella 4.1 - H&B progetto colonna di stripping



La prima soluzione progettuale considerata è stata una colonna di stripping atta ad eliminare i gas acidi dalla corrente di TEG in ingresso alla colonna di distillazione. In Figura 4.1 è riportato il PFD mentre nella Tabella 4.1 sono riportati i bilanci di materia ed energia della sezione di stripping progettata. Per la simulazione del processo è stato usato il software ASPEN Hysys.

Il Rich Glycol in uscita dal Flash Drum alla temperatura di 57 °C e pressione di 4.6 barg viene inviato lato tubi in uno scambiatore di calore a fascio tubiero di preriscaldamento (E-101) e portato alla temperatura di 80.5 °C.

Successivamente è inviato alla colonna di stripping nella quale viene messo in contatto, in controcorrente, con il gas naturale. La colonna opera alla temperatura di 80 °C e pressione di 1.5 barg. Com'è noto, il processo di stripping è favorito a bassa pressione e alta temperatura. La decisione di far operare la colonna a tale temperatura è stata dettata dalla necessità di ottenere un giusto compromesso tra abbattimento dei gas acidi, contenimento delle perdite di glicole per evaporazione e parametri operativi della colonna di stripping sufficientemente distanti da quelli della Still Column per non incorrere nelle stesse problematiche di schiumeggiamento riscontrate nell'impianto attuale. La pressione è stata scelta per garantire la operabilità della sezione.

I gas di stripping, disponibili alla temperatura di 20 °C, vengono preriscaldati fino a 85 °C. Come gas di stripping può essere utilizzato il gas naturale "asciutto" nel caso in cui a valle dell'impianto di disidratazione fosse disponibile una sezione di addolcimento; in caso contrario, si può utilizzare un qualsiasi altro gas inerte presente come utility in impianto. Nel caso specifico è stato scelto di utilizzare il gas naturale in uscita dalla colonna di assorbimento addolcito fino ai livelli di concentrazioni tipici degli impianti ad ammine. I gas in uscita dalla testa alla colonna vengono inviati in torcia.

Il TEG in uscita dal fondo della colonna, addolcito fino alla concentrazione molare di H<sub>2</sub>S dello 0.11%, è inviato lato tubi ad un ulteriore scambiatore a fascio tubiero (E-100) e riscaldato fino alla temperatura di 158 °C. In questa fase l'ultima porzione di gas acidi presenti si libera dalla fase liquida, arrivando così alla loro completa eliminazione (Figura 4.1 Tabella 4).

Come fluido lato mantello in entrambi gli scambiatori E-100 ed E-101 e per il preriscaldamento della corrente di gas di stripping viene utilizzato il Lean Glycol; all'interno del serbatoio di accumulo di tale fluido, un serpentino di tubi (Gas\_PreH (a) e (b)) permette il riscaldamento del gas di stripping. La corrente di Lean TEG in uscita dall'accumulo viene inviata allo scambiatore E-100 passando da 194.3 °C a 112.4 °C e infine entra nello scambiatore E-101 raffreddandosi fino a 88.3 °C. Il sistema di scambiatori E-100 e E-101 va, quindi, a sostituire l'attuale scambiatore Lean/Rich composto, nell'impianto caso di studio, da quattro scambiatori Shell&Tube in serie.

L'intera nuova sezione di stripping è stata progettata per essere posizionata a livello del suolo (nella posizione attualmente occupata dagli scambiatori Lean/Rich) mentre la colonna di distillazione è posta ad una altezza di 3.5 m. L'alimentazione si trova così ad una quota di circa 7.6 m dal suolo. Una pompa centrifuga (P-100) fornisce al Rich Glycol l'energia necessaria a vincere il dislivello e le perdite di carico della linea e ad entrare nella colonna di distillazione alla pressione di 1.5 barg.

Seguono i datasheet riportanti le caratteristiche delle apparecchiature necessarie al funzionamento del processo e le scelte effettuate per procedere al loro dimensionamento.

#### **4.1.1 Colonna**

Per il dimensionamento fluidodinamico della colonna è stato utilizzato il metodo proposto dal GPSA, già citato in precedenza (Paragrafo 3.2.1), i cui risultati sono stati verificati tramite il software SULCOL.

Considerate le condizioni operative del processo e il tipo di fluidi presenti in colonna si è scelto di utilizzare lo stesso tipo di riempimento già presente nella colonna di distillazione: Pall Rings metallici (AISI 316L) da 1.5". La colonna è stata dimensionata con un diametro interno di 390 mm corrispondente ad un tubo con diametro esterno di 16" Sch-20 (OD 406 mm) secondo la normativa ASME B36.10M.

Si è scelto poi di dimensionare la colonna con un numero di stadi pari a 4. Essendo il riempimento caratterizzato da un HETP di 457 mm, l'altezza totale della colonna risulta essere pari a 2 m. Sono stati considerati ulteriori 0.5 m di tubo in testa alla colonna necessari a contenere il distributore di liquido. Per garantire un adeguato tempo di permanenza alla pompa di ricircolo del Rich Glycol ed evitare così eventuali malfunzionamenti critici della colonna, è stata dimensionata una sezione sottostante al riempimento con diametro interno pari a 635 mm (26" OD ASME Sch-20) di altezza 1.5 m tale da garantire un tempo di permanenza di circa 3 minuti. In questa sezione deve essere posto un misuratore di livello a servizio del relativo controllore e un ulteriore trasmettitore di livello al fine di garantire il blocco della pompa in caso di bassissimo livello.

La colonna risulta avere quindi un'altezza complessiva di circa 5 m, comprendente i fondi (superiore e inferiore) e bocchelli posizionati sugli stessi.

PRELIMINARY DESIGN - IT WILL BE OPTIMIZED IN CASE OF ORDER

SULCOL 3.0

**SULZER**  
Sulzer Chemtech

Reference:  
Company:  
Service:  
Item:  
Date Run:

-----  
**PACKING DESIGN Section 1**  
-----

**Section 1**

**Geometry Data**

|                       |          |
|-----------------------|----------|
| Geometry:             | Packing1 |
| Packing Type:         | PR1.5    |
| Material:             | 316 L    |
| Column Diameter [mm]: | 390      |
| Packing height [m]:   | 1,828    |
| NTS:                  | 4,0      |
| HETP [mm]:            | 457      |

-----  
**Fluid Data**

|                               | Design<br>Top | Design<br>Btm |
|-------------------------------|---------------|---------------|
| <b>Gas:</b>                   |               |               |
| Flow Multiplier [%]:          | 100           | 100           |
| Mult. Vapor Rate [kg/h]:      | 207,6         | 138,0         |
| Density [kg/m <sup>3</sup> ]: | 1,909         | 1,967         |
| Viscosity [cP]:               | 0,0119        | 0,0109        |
| QV [m <sup>3</sup> /s]:       | 0,03          | 0,02          |
| <b>Liquid:</b>                |               |               |
| Flow Multiplier [%]:          | 100           | 100           |
| Mult. Liquid Rate [kg/h]:     | 10592,1       | 10565,1       |
| Density [kg/m <sup>3</sup> ]: | 1070,78       | 1071,61       |
| Surface Tension [mN/m]:       | 40,50         | 40,86         |
| Viscosity [cP]:               | 5,820         | 6,017         |
| QL [m <sup>3</sup> /h]:       | 9,89          | 9,86          |
| System Factor:                | 0,80          | 0,80          |

-----  
**Hydraulic Data**

|   |       |       |
|---|-------|-------|
| Capacity [%]:   | 61,5  | 50,8  |
| F-Factor [Pa <sup>0.5</sup> ]:                        | 0,35  | 0,23  |
| Spec. liquid load [m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h]: | 82,81 | 82,53 |
| Pressure drop [mbar/m]:                               | 0,51  | 0,22  |
| numero reale  |       |       |
| Flow Parameter:                                       | 2,154 | 3,280 |
| Liquid Holdup [%]:                                    | 14,6  |       |
| Bed pressure drop [mbar]:                             | 0,67  |       |

Design Notes:

Engineer Name:

Copyright © 2016. This information is the exclusive property of Sulzer Chemtech and it can not be distributed to any party without written consent from Sulzer Chemtech. The figures indicated herein are for information purposes only and not binding to the supplier. Any assured quality performance guarantee or specification may only be accepted, if expressly identified as such. Page 2 of 2

Figura 4.2 - Dimensionamento fluidodinamico colonna di stripping

#### **4.1.2 Scambiatori di Calore**

Il dimensionamento degli scambiatori è stato effettuato con fogli di calcolo appositamente sviluppati a partire dai dati relativi alle portate e alle proprietà dei fluidi ottenuti dal simulatore di processo. Tale dimensionamento è stato verificato e affinato tramite il software ASPEN EDR (descritto in appendice).

Entrambi gli scambiatori progettati (E-100 ed E-101) sono di tipo Shell&Tube TEMA AES, e in entrambi si è deciso di inviare il Rich Glycol lato tubi. Lo scambiatore E-100, dato il cross di temperature delle due correnti, è composto da due scambiatori uguali posti in serie. Vista la massiccia presenza di composti acidi, tutti gli scambiatori sono stati progettati in acciaio inossidabile AISI 316L, sia lato tubi che lato mantello. Di seguito sono riportati i datasheet di entrambi gli scambiatori.

Il sistema di preriscaldamento del gas di stripping è stato valutato in proporzione a quello presente nell'impianto caso di studio sulla base delle potenzialità, a parità di diametro di tubo. Attualmente è previsto un serpentino di tubi di 12 m per una potenzialità di 7.34 kW. Essendo la potenzialità richiesta dalla soluzione progettata pari a 4.36 kW, sono stati dimensionati 7.2 m di tubi da porre all'interno del serbatoio di accumulo del glicole.

### Heat Exchanger Specification Sheet

|    |                                  |                          |                   |                             |                  |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
|----|----------------------------------|--------------------------|-------------------|-----------------------------|------------------|------------------------|--------------------|---------------------|---------------------------|------------------------|-------|-------|----|
| 1  |                                  |                          |                   |                             |                  |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 2  |                                  |                          |                   |                             |                  |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 3  |                                  |                          |                   |                             |                  |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 4  | <b>E-100</b>                     |                          |                   |                             |                  |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 5  |                                  |                          |                   |                             |                  |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 6  | Size                             | 498--6000                | mm                | Type                        | AES              | Hor                    | Connected in       | 1 parallel          | 2 series                  |                        |       |       |    |
| 7  | Surf/unit(eff.)                  | 193                      | m <sup>2</sup>    | Shells/unit                 | 2                |                        | Surf/shell (eff.)  |                     | 96,5                      | m <sup>2</sup>         |       |       |    |
| 8  | <b>PERFORMANCE OF ONE UNIT</b>   |                          |                   |                             |                  |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 9  | Fluid allocation                 |                          |                   |                             |                  | Shell Side             |                    | Tube Side           |                           |                        |       |       |    |
| 10 | Fluid name                       |                          |                   |                             |                  | 5a                     | 6                  | 3                   | 4                         |                        |       |       |    |
| 11 | Fluid quantity, Total            | kg/h                     |                   |                             |                  | 10226                  |                    | 10557               |                           |                        |       |       |    |
| 12 | Vapor (In/Out)                   | kg/h                     |                   |                             |                  | 0                      | 0                  | 0                   | 65                        |                        |       |       |    |
| 13 | Liquid                           | kg/h                     |                   |                             |                  | 10226                  | 10226              | 10557               | 10492                     |                        |       |       |    |
| 14 | Noncondensable                   | kg/h                     |                   |                             |                  | 0                      | 0                  | 0                   | 0                         |                        |       |       |    |
| 15 |                                  |                          |                   |                             |                  |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 16 | Temperature (In/Out)             | °C                       |                   |                             |                  | 194,33                 | 111,7              | 78,96               | 156,66                    |                        |       |       |    |
| 17 | Dew / Bubble point               | °C                       |                   |                             |                  | 293,84                 | 196,24             | 293,59              | 79,03                     |                        |       |       |    |
| 18 | Density Vapor/Liquid             | kg/m <sup>3</sup>        |                   |                             |                  | / 973,64               | / 1048,06          | / 1071,58           | 0,92                      | / 1002,65              |       |       |    |
| 19 | Viscosity                        | cp                       |                   |                             |                  | / 0,6478               | / 2,852            | / 6,0206            | 0,0122 / 1,202            |                        |       |       |    |
| 20 | Molecular wt, Vap                |                          |                   |                             |                  |                        |                    |                     |                           | 23,71                  |       |       |    |
| 21 | Molecular wt, NC                 |                          |                   |                             |                  |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 22 | Specific heat                    | kJ/(kg K)                |                   |                             |                  | / 2,998                | / 2,544            | / 2,493             | 2,009 / 2,902             |                        |       |       |    |
| 23 | Thermal conductivity             | W/(m K)                  |                   |                             |                  | / 0,1843               | / 0,1938           | / 0,201             | 0,0298 / 0,1983           |                        |       |       |    |
| 24 | Latent heat                      | kcal/kg                  |                   |                             |                  |                        |                    | 186,44              | 390,91                    |                        |       |       |    |
| 25 | Pressure (abs)                   | bar                      |                   |                             |                  | 1,18562                | 1,17373            | 2,47                | 2,26559                   |                        |       |       |    |
| 26 | Velocity                         | m/s                      |                   |                             |                  | 0,06                   |                    | 1,67                |                           |                        |       |       |    |
| 27 | Pressure drop, allow./calc.      | bar                      |                   |                             |                  | 0,1                    | 0,01189            | 0,5                 | 0,21041                   |                        |       |       |    |
| 28 | Fouling resistance (min)         | m <sup>2</sup> h C/kcal  |                   |                             |                  | 0,00035                |                    | 0,00035             | 0,00042 Ao based          |                        |       |       |    |
| 29 | Heat exchanged                   | 642,6                    | kW                |                             | MTD corrected    |                        |                    | 22,03               |                           | °C                     |       |       |    |
| 30 | Transfer rate, Service           | 130                      | Dirty             |                             | 130,7            | Clean                  |                    | 145,3               | kcal/(h m <sup>2</sup> C) |                        |       |       |    |
| 31 | <b>CONSTRUCTION OF ONE SHELL</b> |                          |                   |                             |                  |                        |                    | <b>Sketch</b>       |                           |                        |       |       |    |
| 32 |                                  |                          |                   |                             | Shell Side       |                        | Tube Side          |                     |                           |                        |       |       |    |
| 33 | Design/vac/test pressure:g       | bar                      | 3/ 0 /            |                             | 3/ 0 /           |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 34 | Design temperature               | °C                       | 230               |                             | 195              |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 35 | Number passes per shell          | 1                        |                   | 4                           |                  |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 36 | Corrosion allowance              | mm                       | 0                 |                             | 0                |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 37 | Connections                      | In                       | mm                | 1                           | 76,2/            | -                      | 1                  | 31,75/              | -                         |                        |       |       |    |
| 38 | Size/rating                      | Out                      | 1                 | 76,2/                       | -                | 1                      | 50,8/              | -                   |                           |                        |       |       |    |
| 39 | Nominal                          | Intermediate             | 1                 | 76,2/                       | -                | 1                      | 38,1/              | -                   |                           |                        |       |       |    |
| 40 | Tube No.                         | 278                      | OD                | 19,05                       | Tks-Avg          | 1,65                   | mm                 | Length              | 6000                      | mm                     | Pitch | 23,81 | mm |
| 41 | Tube type                        | Plain                    |                   | #/m                         | Material SS 316L |                        |                    | Tube pattern        | 30                        |                        |       |       |    |
| 42 | Shell                            | SS 316L                  |                   | ID                          | 498,45           | OD                     | 508                | mm                  | Shell cover               | SS 316L                |       |       |    |
| 43 | Channel or bonnet                | SS 316L                  |                   |                             |                  |                        | Channel cover      | SS 316L             |                           |                        |       |       |    |
| 44 | Tubesheet-stationary             | SS 316L                  |                   | -                           |                  |                        | Tubesheet-floating | SS 316L             |                           |                        |       |       |    |
| 45 | Floating head cover              | SS 316L                  |                   | Impingement protection None |                  |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 46 | Baffle-cross                     | SS 316L                  |                   | Type                        | Double segmental |                        | Cut(%d)            | 26,13               | V                         | Spacing: c/c           | 295   | mm    |    |
| 47 | Baffle-long                      | -                        |                   | Seal type                   |                  |                        |                    |                     | Inlet                     | 244,71                 | mm    |       |    |
| 48 | Supports-tube                    | U-bend                   |                   | 0                           |                  | Type                   |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 49 | Bypass seal                      |                          |                   |                             |                  | Tube-tubesheet joint   |                    | Exp./seal wid 1 grv |                           |                        |       |       |    |
| 50 | Expansion joint                  | -                        |                   | Type None                   |                  |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 51 | RhoV2-Inlet nozzle               | 364                      | Bundle entrance   |                             | 57               |                        |                    | Bundle exit         | 53                        | kg/(m s <sup>2</sup> ) |       |       |    |
| 52 | Gaskets - Shell side             | Flat Metal Jacket Fibe   |                   | Tube Side                   |                  | Flat Metal Jacket Fibe |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 53 | Floating head                    | Flat Metal Jacket Fibe   |                   |                             |                  |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 54 | Code requirements                | ASME Code Sec VIII Div 1 |                   |                             |                  |                        | TEMA class         |                     | R - refinery service      |                        |       |       |    |
| 55 | Weight/Shell                     | 2096,1                   | Filled with water |                             | 3270,4           | Bundle                 |                    | 1379,4              | kg                        |                        |       |       |    |
| 56 | Remarks                          |                          |                   |                             |                  |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 57 |                                  |                          |                   |                             |                  |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |
| 58 |                                  |                          |                   |                             |                  |                        |                    |                     |                           |                        |       |       |    |

Figura 4.3 – Datasheet scambiatore E-100

### Heat Exchanger Specification Sheet

|    |                                  |                          |                         |                      |           |         |                        |                        |                           |        |
|----|----------------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------|-----------|---------|------------------------|------------------------|---------------------------|--------|
| 1  |                                  |                          |                         |                      |           |         |                        |                        |                           |        |
| 2  |                                  |                          |                         |                      |           |         |                        |                        |                           |        |
| 3  |                                  |                          |                         |                      |           |         |                        |                        |                           |        |
| 4  | <b>E-101</b>                     |                          |                         |                      |           |         |                        |                        |                           |        |
| 5  |                                  |                          |                         |                      |           |         |                        |                        |                           |        |
| 6  | Size                             | 448--3000                | mm                      | Type                 | AES       | Hor     | Connected in           | 1 parallel             | 1 series                  |        |
| 7  | Surf/unit(eff.)                  | 35,6                     | m <sup>2</sup>          | Shells/unit          | 1         |         | Surf/shell (eff.)      | 35,6                   | m <sup>2</sup>            |        |
| 8  | <b>PERFORMANCE OF ONE UNIT</b>   |                          |                         |                      |           |         |                        |                        |                           |        |
| 9  | Fluid allocation                 |                          |                         | Shell Side           |           |         | Tube Side              |                        |                           |        |
| 10 | Fluid name                       |                          |                         | 6                    | 7         |         | 1                      | 2                      |                           |        |
| 11 | Fluid quantity, Total            |                          | kg/h                    | 10226                |           |         | 10739                  |                        |                           |        |
| 12 | Vapor (In/Out)                   |                          | kg/h                    | 0                    | 0         |         | 11                     | 30                     |                           |        |
| 13 | Liquid                           |                          | kg/h                    | 10226                | 10226     |         | 10729                  | 10709                  |                           |        |
| 14 | Noncondensable                   |                          | kg/h                    | 0                    | 0         |         | 0                      | 0                      |                           |        |
| 15 |                                  |                          |                         |                      |           |         |                        |                        |                           |        |
| 16 | Temperature (In/Out)             |                          | °C                      | 112,4                | 89,51     |         | 57,22                  | 80,52                  |                           |        |
| 17 | Dew / Bubble point               |                          | °C                      |                      |           |         | 659,97                 | 28,34                  |                           |        |
| 18 | Density Vapor/Liquid             |                          | kg/m <sup>3</sup>       | / 1047,46            | / 1066,62 |         | 6,53 / 1086,04         | 5,79 / 1066,27         |                           |        |
| 19 | Viscosity                        |                          | cp                      | / 2,8023             | / 5,138   |         | 0,0127 / 8,8473        | 0,0138 / 5,1494        |                           |        |
| 20 | Molecular wt, Vap                |                          |                         |                      |           |         | 37,63                  | 37,03                  |                           |        |
| 21 | Molecular wt, NC                 |                          |                         |                      |           |         |                        |                        |                           |        |
| 22 | Specific heat                    |                          | kJ/(kg K)               | / 2,547              | / 2,428   |         | 1,28 / 2,377           | 1,235 / 2,494          |                           |        |
| 23 | Thermal conductivity             |                          | W/(m K)                 | / 0,1937             | / 0,1947  |         | 0,0206 / 0,1937        | 0,0218 / 0,1936        |                           |        |
| 24 | Latent heat                      |                          | kcal/kg                 |                      |           |         | 51,56                  | 66,19                  |                           |        |
| 25 | Pressure (abs)                   |                          | bar                     | 1,172                | 1,170     |         | 4,633                  | 4,50037                |                           |        |
| 26 | Velocity                         |                          | m/s                     | 0,09                 |           |         | 0,64                   |                        |                           |        |
| 27 | Pressure drop, allow./calc.      |                          | bar                     | 0,1                  | 0,02254   |         | 0,5                    | 0,13263                |                           |        |
| 28 | Fouling resistance (min)         |                          | m <sup>2</sup> h C/kcal | 0,00041              |           |         | 0,00041                | 0,00049                | Ao based                  |        |
| 29 | Heat exchanged                   | 142926                   | kcal/h                  | MTD corrected        |           |         |                        | 29,07                  | °C                        |        |
| 30 | Transfer rate, Service           | 138,1                    |                         | Dirty                | 139,2     | Clean   | 159,2                  |                        | kcal/(h m <sup>2</sup> C) |        |
| 31 | <b>CONSTRUCTION OF ONE SHELL</b> |                          |                         |                      |           |         | <b>Sketch</b>          |                        |                           |        |
| 32 |                                  |                          |                         | Shell Side           |           |         | Tube Side              |                        |                           |        |
| 33 | Design/vac/test pressure:g       | bar                      |                         | 3/ 0 /               |           |         | 6/ 0 /                 |                        |                           |        |
| 34 | Design temperature               |                          | °C                      | 150                  |           |         | 120                    |                        |                           |        |
| 35 | Number passes per shell          |                          |                         | 1                    |           |         | 6                      |                        |                           |        |
| 36 | Corrosion allowance              |                          | mm                      | 0                    |           |         | 0                      |                        |                           |        |
| 37 | Connections                      | In                       | mm                      | 1                    | 50,8/ -   | 1       | 38,1/ -                |                        |                           |        |
| 38 | Size/rating                      | Out                      |                         | 1                    | 50,8/ -   | 1       | 50,8/ -                |                        |                           |        |
| 39 | Nominal                          | Intermediate             |                         | / -                  |           |         | / -                    |                        |                           |        |
| 40 | Tube No.                         | 212                      | OD                      | 19,05                | Tks-Avg   | 1,65    | mm                     | Length                 | 3 m                       |        |
| 41 | Tube type                        | Plain                    | #/m                     |                      | Material  | SS 316L |                        | Tube pattern           | 30                        |        |
| 42 | Shell                            | SS 316L                  | ID                      | 447,65               | OD        | 457,2   | mm                     | Shell cover            | SS 316L                   |        |
| 43 | Channel or bonnet                | SS 316L                  |                         |                      |           |         |                        | Channel cover          | SS 316L                   |        |
| 44 | Tubesheet-stationary             | SS 316L                  |                         |                      |           |         |                        | Tubesheet-floating     | SS 316L                   |        |
| 45 | Floating head cover              | SS 316L                  |                         |                      |           |         |                        | Impingement protection | None                      |        |
| 46 | Baffle-cross                     | SS 316L                  | Type                    | Single segmental     |           |         | Cut(%d)                | 39,36                  | H Spacing: c/c            | 245 mm |
| 47 | Baffle-long                      | -                        |                         | Seal type            |           |         |                        | Inlet                  | 300,21                    | mm     |
| 48 | Supports-tube                    |                          | U-bend                  | 0                    |           |         | Type                   |                        |                           |        |
| 49 | Bypass seal                      |                          |                         | Tube-tubesheet joint |           |         | Exp./seal wld          | 1 grv                  |                           |        |
| 50 | Expansion joint                  | -                        |                         | Type                 |           |         | None                   |                        |                           |        |
| 51 | RhoV2-Inlet nozzle               | 1643                     |                         | Bundle entrance      | 17        |         | Bundle exit            | 31                     | kg/(m s <sup>2</sup> )    |        |
| 52 | Gaskets - Shell side             | Flat Metal Jacket Fibe   |                         | Tube Side            |           |         | Flat Metal Jacket Fibe |                        |                           |        |
| 53 | Floating head                    | Flat Metal Jacket Fibe   |                         |                      |           |         |                        |                        |                           |        |
| 54 | Code requirements                | ASME Code Sec VIII Div 1 |                         |                      |           |         | TEMA class             | R - refinery service   |                           |        |
| 55 | Weight/Shell                     | 1057,4                   |                         | Filled with water    | 1595,2    |         | Bundle                 | 564,8                  | kg                        |        |
| 56 | Remarks                          |                          |                         |                      |           |         |                        |                        |                           |        |
| 57 |                                  |                          |                         |                      |           |         |                        |                        |                           |        |
| 58 |                                  |                          |                         |                      |           |         |                        |                        |                           |        |

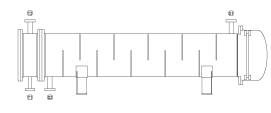


Figura 4.4 - Datasheet scambiatore E-101

### 4.1.3 Pompa di Ricircolo

Per l'invio della corrente Rich Glycol alla colonna di distillazione è stata scelta una pompa centrifuga in grado di elaborare una portata volumetrica di 9.4 m<sup>3</sup>/h con prevalenza di circa 9.7 m, temperatura di esercizio di 158 °C e densità del fluido di circa 1000 kg/m<sup>3</sup>.

La prevalenza è stata valutata calcolando: la lunghezza della linea di ricircolo del Rich Glycol sulla base di un layout preliminare, le perdite di carico concentrate e distribuite (comprensive dei contributi dovuti a valvole di regolazione, curve, fittings etc.) e quelle nello scambiatore.

Come da specifiche dell'impianto è stata scelta una pompa con standard API-610.

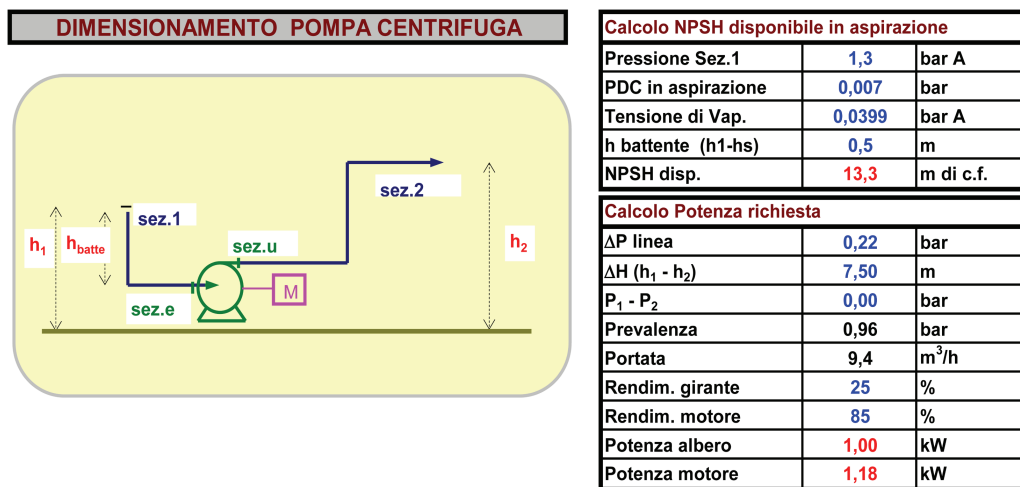


Figura 4.5 - Datasheet pompa centrifuga

### 4.1.4 Valutazione Economica (± 30%)

Una volta definito il design preliminare delle apparecchiature principali si è proceduto a una stima dei costi (in conto capitale e operativi) della modifica impiantistica al fine di valutarne la fattibilità economica.

#### Capitale Fisso

Il costo di acquisto degli apparati è stato stimato a partire dai dati riportati in letteratura e da dati storici forniti da Comart.

Il costo così ottenuto si riferisce al costo delle apparecchiature consegnate in stabilimento. I componenti aggiuntivi dell'investimento in capitale sono basati su percentuali medie del costo diretto totale dell'impianto, dei costi totali diretti e indiretti dell'impianto, o del capitale totale investito. Ciò è riassunto nella seguente equazione di costo 6-4, cap. 6 pag. 250, Methods for estimating capital investment, di [27]:



$$C = E \cdot \sum (1 + f_1 + f_2 + \dots + f_n) \quad (17)$$

in cui  $E$  è il costo dell'apparecchiatura acquistata e consegnata,  $f_1, f_2, f_n$  sono fattori moltiplicativi per il piping, impianto elettrico, costi indiretti, ecc. I valori medi delle varie percentuali suggeriti dal testo [27] tab. 6-9, cap.6, pag. 251 e ssg., che sono stati assunti per la stima dei costi, per un impianto che tratta fluidi sono i seguenti:

|                                  |  | Percent of delivered equipment cost |
|----------------------------------|--|-------------------------------------|
| <b>Direct Costs</b>              |  |                                     |
| Purchased-equipment installation |  | 47%                                 |
| Piping                           |  | 68%                                 |
| Instrumentation and controls     |  | 36%                                 |
| Electrical systems               |  | 11%                                 |
| Buildings                        |  | 0%                                  |
| Yard improvements                |  | 0%                                  |
| Service facilities               |  | 4%                                  |
| <i>Total direct plant cost</i>   |  | 266%                                |
| <b>Indirect cost</b>             |  |                                     |
| Engineering and supervision      |  | 33%                                 |
| Construction expenses            |  | 41%                                 |
| Legal expenses                   |  | 4%                                  |
| Contractor's fee                 |  | 22%                                 |
| Contingency                      |  | 44%                                 |
| <i>Total indirect plant cost</i> |  | 144%                                |
| <b>Fixed-capital investment</b>  |  | 410%                                |

Tabella 4.2 - Fattori per stimare il Capitale Fisso Investito sulla base del Costo delle Apparecchiature

Opportuni fattori moltiplicativi (CEPCI, OECD, cambio €/€) sono poi stati applicati al fine di ottenere una stima attualizzata e localizzata.

Segue la descrizione generale dei metodi di stima del costo delle varie apparecchiature dimensionate.

Come suggerito dal testo di riferimento, per una stima preliminare del costo dei vessels in pressione è preferibile valutare il loro peso e applicare un costo per chilogrammo di materiale richiesto. Il peso della **colonna di stripping** è stato quindi valutato ricavando i dati del peso in kg per metro di tubo delle tipologie di tubi scelte per entrambe le sezioni, aggiungendo poi dei fattori correttivi per considerare il peso delle testate e delle parti aggiuntive della colonna (bocchelli, supporti etc.). Il costo del materiale per kg è stato fornito da Comart pari a 30 €/kg.

Il costo del **riempimento random** è stato ricavato sulla base di una stima fornita da Comart in funzione del volume di riempimento necessario pari a 1000 €/m<sup>3</sup>.

Per stimare il costo di entrambi gli **scambiatori di calore** si è utilizzato il metodo riportato nel testo [27] cap. 14, pag. 676 e ssg. che mette in relazione l'area di scambio in funzione del costo con un fattore moltiplicativo di correzione 3,0 per il materiale di costruzione dello scambiatore, in entrambi i casi acciaio inossidabile (316L) sia lato tubi che lato mantello, e un fattore correttivo per la pressione di progetto, assunta, ai fini del calcolo del costo, pari a 1035 kPa. I costi sono stati ricavati sulla base della figura 14.19 pag. 682 da [27].

Il costo del **serpentino** è stato ricavato considerando una stima in funzione della lunghezza del tubo richiesta pari a 20 €/m.

La stima del costo della **pompa di ricircolo** è stato fornito da Comart in base a dati provenienti da preventivi per pompe della stessa tipologia e con valori di portata da trattare e prevalenza simili a quella dimensionata. Essendo la pompa una macchina non statica, al fine di seguire la filosofia di ridondanza utilizzata per la progettazione dell'impianti si è considerato la necessità di installare due pompe in configurazione 2x100%; per tale motivo, nella valutazione dell'investimento il costo della pompa è stato raddoppiato.

I costi così determinati sono riportati di seguito nella Tabella 4.3.

| APPARECCHIATURA       | € <sub>2016, ITA</sub> |
|-----------------------|------------------------|
| Colonna (D = 0.406 m) | 7627                   |
| Colonna (D = 0.635 m) | 11771                  |
| Scambiatore E-100 x2  | 99179                  |
| Scambiatore E-101     | 28196                  |
| Pompa ricircolo x2    | 60000                  |
| Serpentino            | 144                    |

Tabella 4.3 - Costo apparecchiature principali

Una volta noti i costi delle apparecchiature principali sono stati applicati i fattori suggeriti da [27], descritti in precedenza, ottenendo un capitale fisso da investire pari a circa 850 k€.

### Costi Operativi

Altro fattore di fondamentale importanza per una valutazione economica dei progetti è la stima dei costi di produzione. Per il calcolo dell'effettiva convenienza economica dell'impianto progettato rispetto a quello attuale, sono stati stimati i costi totali di produzione tenendo in considerazione soltanto le variazioni tra le due condizioni operative. In questa fase è stato assunto che la nuova soluzione progettata riduca le perdite totali attuali ( $\approx 15$  kg/h) a quelle "normali" dell'impianto ( $\approx 1.7$  kg/h) sommate a ad un'ulteriore quota dovuta all'aggiunta della nuova sezione di stripping (0.233 kg/h).

I costi totali di produzione sono classificati generalmente in costi variabili e costi fissi. I costi variabili di produzione sono costi proporzionali al funzionamento dell'impianto; i costi fissi di produzione sono costi da sostenere indipendentemente dal funzionamento o meno dell'impianto.

I costi variabili presi in considerazione nel processo presentato sono essenzialmente costituiti dalle Utilities: gas di stripping e potenza elettrica da fornire alla pompa.

Non sono stati considerati particolari costi associati a materie prime consumate. L'unico costo di tale tipologia di cui si è tenuto conto quello del glicole perso nei processi (che è assimilabile a una materia prima anche se in realtà non subisce alcuna trasformazione). Esso costituisce un costo in quanto deve essere riacquistato e reintegrato per garantire il funzionamento del processo.

Non sono stati considerati costi associati a sostanze consumabili (solventi, acidi, basi, materiali inerti, inibitori di corrosione, additivi, catalizzatori, e adsorbenti) che richiedono sostituzioni continue o frequenti perché non presenti o perché trascurabili e di difficile determinazione in uno studio di fattibilità del progetto. Inoltre non sono stati presi in considerazione costi connessi al packaging e trasporto.

Tutti i costi variabili sono stati ricavati a partire da valori di stima forniti da Comart su base oraria e valutati per 8760 h (24h/24, 7g/7)

Poche sono le voci che sono state considerate per i costi fissi di produzione, essenzialmente i costi connessi alla manutenzione dell'impianto. Poiché le ore di operatività dell'impianto sono state mantenute uguali a quelle attuali, non è richiesta manodopera aggiuntiva, quindi nella comparazione degli investimenti non è necessario valutare l'incidenza dei costi connessi al lavoro e alla supervisione. Ciò comporta anche meno possibilità di errore, dal momento che questi costi in generale sono di difficile determinazione poiché stimati in maniera semplicistica come percentuale degli altri costi operativi.

|                              | <b>Attuale (€<sub>anno</sub>)</b> | <b>Col. Stripping (€<sub>anno</sub>)</b> |
|------------------------------|-----------------------------------|--|
| Raw materials                | 203670                            | 26256                                    |
| Utilities                    | -                                 | 43475                                    |
| Costi fissi (3% costi fissi) | -                                 | 16543                                    |
| <b>Totale</b>                | <b>203670</b>                     | <b>86275</b>                             |

*Tabella 4.4 - Costi operativi*

### **NPV del Processo**

Una volta noti l'investimento iniziale che deve essere effettuato per implementare il nuovo processo, i costi totali di produzione annui e le maggiori entrate di cassa dovute allo sbottigliamento della linea, si è proceduto al calcolo del valore attuale netto (VAN) o net present value (NPV) per valutare l'effettiva convenienza economica della modifica.

Questo è stato determinato come differenza tra i flussi di cassa che si avrebbero con il nuovo impianto e quelli che si avrebbero continuando a utilizzare l'impianto attuale. Se  $NPV > 0$ , le entrate conseguibili, rapportate all'anno 0 di riferimento, risultano superiori alle cifre spese attualizzate. In altre parole, investire le cifre  $A_I$  sull'iniziativa dà un rendimento superiore a un investimento al tasso  $i$ . Il tasso di sconto dei flussi di cassa è stato assunto pari all'11%.

Per il calcolo del valore attuale netto sono stati presi in considerazione 20 anni di vita utile dell'impianto e un valore finale di recupero nullo, ipotesi conservativa, data l'estrema incertezza della stima di questo valore.

L'investimento in capitale fisso per il nuovo processo è stato collocato tutto all'anno 0 dal momento che, in generale, tutti i pagamenti avvengono nello stesso anno in cui l'impianto è installato.

Nel calcolo dell'NPV non sono state considerate imposte né ammortamenti, cioè non è stato considerato l'effetto fiscale sull'investimento.

Indicando con 1 il processo attuale e con 2 uno dei due processi proposti, i flussi di cassa differenziali all'anno  $j$  si calcolano come:

$$A_{CF,j,(2-1)} = (A_{S,j,2} - A_{S,j,1}) - (A_{TE,j,2} - A_{TE,j,1}) - A_{I,j,2} \quad (18)$$

quindi il valore netto dell'investimento è valutato come:

$$NPV = \sum_{j=0}^n \frac{A_{CF,j,(2-1)}}{(1+i)^j} \quad (19)$$

in cui:

$A_{CF,j}$  = flusso di cassa annuo;

$A_{S,j}$  = incasso annuo;

$A_{TE,j}$  = spese totali annue;

$A_{I,j}$  = capitale investito durante l'anno;

$i$  = tasso di rendimento dell'azienda;

$j$  = anno in cui sono calcolati i flussi di cassa;

$n$  = anni di vita utile dell'impianto.

In questo modo è stato ottenuto un NPV di circa 85 k€, positivo ma troppo basso per poterlo assumere accettabile per dichiarare la soluzione economicamente praticabile. Com'è possibile notare dalla Figura 4.6, il flusso di cassa risulta essere negativo per gran parte della vita utile dell'impianto ottenendo un tempo di ritorno intorno al 15° anno.

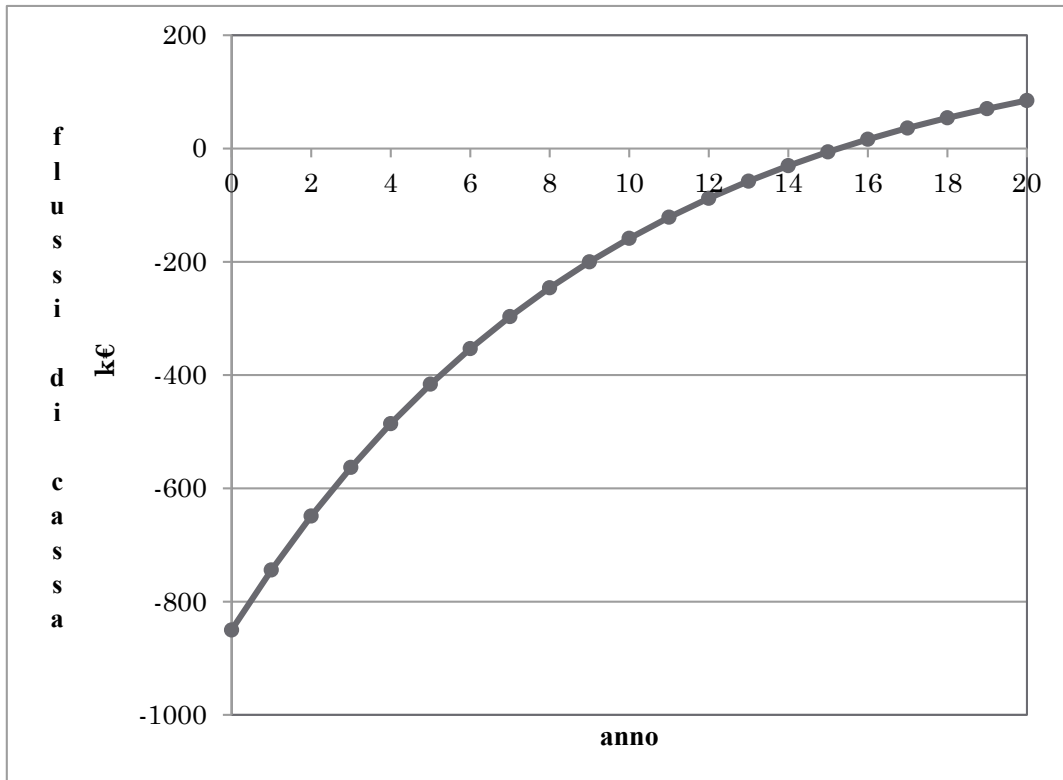


Figura 4.6 - Flussi di cassa differenziali

Nella scelta tra investimenti, se si vuole massimizzare l'NPV al variare dell'iniziativa occorre trovare i valori per cui la derivata dell'NPV si annulla:  $\frac{dNPV}{dA_I} = 0$ . Per un'analisi pre-imposte, quindi si ottiene:

$$\frac{dA_{TE,j}}{dA_I} = -\frac{(1+i)^n \cdot i}{(1+i)^n - 1} = -12,6\% \quad (20)$$

Si stabilisce di quanto deve variare  $A_{TE}$  per ogni unità di capitale investito, noti tutti i parametri economici, cioè si definisce quale deve essere la diminuzione dei costi annui di esercizio  $A_{TE}$  per quantificare l'unità di capitale investito.

In questo caso, affinché la spesa di investimento sia giustificata, i costi di esercizio devono ridursi almeno del 12,6%. Per il processo analizzato l'effettiva riduzione stimata dei costi di esercizio risulta essere del -57,6%. Da questa valutazione è possibile dedurre che l'iniziativa così valutata non è risultata economicamente conveniente a causa di una spesa di investimento iniziale troppo elevata.

#### **4.1.5 Ottimizzazioni**

Considerate le valutazioni sopra citate, sono state analizzate delle possibili ottimizzazioni della sezione di impianto progettata, al fine di ridurre il capitale fisso e operativo e aumentare il valore della soluzione. Di seguito sono riportate tutte le alternative studiate.

In prima battuta è stata valutata l'eventualità di poter utilizzare gli scambiatori già presenti nell'impianto caso di studio nella soluzione proposta invece dei nuovi scambiatori E-100 dimensionati. Con il software EDR, inserendo come dati di input le specifiche geometriche di uno degli scambiatori installati nell'attuale impianto e le specifiche di processo estratte dalla simulazione, è stato ricavato il numero di scambiatori necessari ad effettuare l'operazione. In questo modo si è evidenziato che risultano sufficienti soltanto tre dei quattro scambiatori presenti attualmente in impianto. Questa eventualità permette di ridurre il capitale fisso da investire di circa la metà, ottenendo così un NPV di circa 550 k€ e riducendo il tempo di ritorno a 4,5 anni.

Una seconda alternativa analizzata ha come obiettivo quello di eliminare i costi legati all'acquisto della pompa centrifuga per l'invio del glicole alla colonna di distillazione e quelli legati al materiale supplementare necessario per la sezione inferiore della colonna con diametro maggiorato.

La soluzione finale è costituita da due elementi principali:

1. Montare la colonna di stripping sul piano della colonna di distillazione ad un'altezza tale da permettere al glicole di fluire per gravità. Questa soluzione è possibile costruendo un'apposita struttura di supporto, eventualmente collegata direttamente alla colonna di distillazione. Inoltre, dato che il glicole in uscita dallo scambiatore E-100 si troverebbe alla pressione di 1.3 barg mentre la colonna di distillazione attuale opera a pressione prossima a quella atmosferica, sono esclusi problemi di bypass della fase gassosa.

2. Sostituire gli scambiatori a fascio tubiero con scambiatori a piastre al fine di ridurre i volumi e migliorare il layout complessivo della soluzione. Vista la necessità di garantire la miglior tenuta possibile sono stati scelti scambiatori a piastre saldate. In particolare, attraverso un'analisi degli impianti progettati da Comart, analoghi a quelli caso di studio, sono stati ricercati scambiatori a piastre con caratteristiche di processo simili a quelle necessarie nella soluzione proposta. Tra le possibili alternative, gli scambiatori prodotti da Alfa Laval della serie Compabloc sono stati considerati per la valutazione del risparmio conseguibile; prodotti equivalenti di altri fornitori sono parimenti idonei per l'impiego alle condizioni di esercizio richieste dall'impianto.

In particolare si è ottenuto che la serie dei due scambiatori E-100 della soluzione originaria può essere sostituita con uno scambiatore con dimensioni complessive approssimative pari a 1000x1000x1600mm (CP 40) mentre lo scambiatore E-101 può essere sostituito con uno di dimensioni 500x500x730mm (CP 20). In questo modo questi scambiatori, viste le loro dimensioni ridotte, possono essere montati sul piano della colonna di distillazione eliminando la necessità della pompa.

Sulla base di dati forniti da Comart la quotazione dello scambiatore E-100 a piastre saldate è stata valutata circa pari a 90 k€ mentre per lo scambiatore E-101 circa pari a 40 k€. Procedendo con la valutazione economica come descritto in precedenza è stato stimato che con questa soluzione è possibile aumentare l'NPV a circa 380 k€ ottenendo così un tempo di ritorno di circa 7 anni.

## **4.2 SEPARATORE GAS-LIQUIDO**

La seconda soluzione progettuale considerata è stata l'implementazione di un separatore gas-liquido allo scopo di recuperare la maggior quantità possibile di TEG liquido trascinato in testa alla colonna di distillazione.



La maggior parte delle separazioni gas-liquido sono condotte con vessel di separazione “gravitazionali” o con demister. I primi sono spesso usati nell’industria di processo quando si ha la necessità di separare una grande quantità di liquido da una corrente gassosa. Con un design accurato questi separatori possono arrivare ad abbattere la maggior parte delle particelle con diametro maggiore di 500  $\mu\text{m}$  ma risultano inefficaci nella separazione di particelle molto fini. I demister, al contrario, sono in grado di catturare particelle di liquido fino a diametri molto piccoli con perdite di carico relativamente basse ma, d’altro canto, non sono adatti ad essere utilizzati in presenza di alte quantità di liquido trascinato o in presenza di liquidi sporcanti o con tendenza a formazione di schiume.

Una via di mezzo tra questi due tipi sono i separatori ciclonici. Questo tipo di separatore sta guadagnando importanza negli ultimi dieci anni, in particolar modo negli impianti offshore, dove i separatori “gravitazionali”, in genere costosi e di grandi dimensioni, vengono sostituiti dai cicloni, essendo più economici e compatti. In alcune applicazioni, questi sono in grado di rimuovere fino al 100% delle particelle con diametri tra i 6 e 8  $\mu\text{m}$ . I cicloni sono disponibili in una grande varietà di configurazioni in termini di caratteristiche costruttive ed elementi interni.

A differenza delle particelle solide in ingresso ai cicloni gas-solido convenzionali, le particelle di liquido hanno dimensioni normalmente maggiori e non sono porose. Queste due caratteristiche tendono a rendere più semplice la separazione. Inoltre, in molte applicazioni le goccioline di liquido in ingresso tendono ad unirsi formando gocce di maggiore diametro, favorendo così la separazione, e una volta entrate nel ciclone, spinte verso la parete dalla forza centrifuga, le stesse tendono a formare un film continuo che rende più difficile l’ulteriore trascinamento nella fase vapore. Quest’ultima caratteristica rende questo tipo di separatori particolarmente indicati per l’applicazione in presenza di fluidi tendenti alla formazione di schiume.

Nel caso specifico di questo impianto, oltre che per i vantaggi prima descritti, si è scelto di dimensionare un separatore ciclonico invece di un più efficiente demister perché questo avrebbe comportato (per via della configurazione del condensatore di testa colonna) un notevole aumento dei costi dell’investimento.

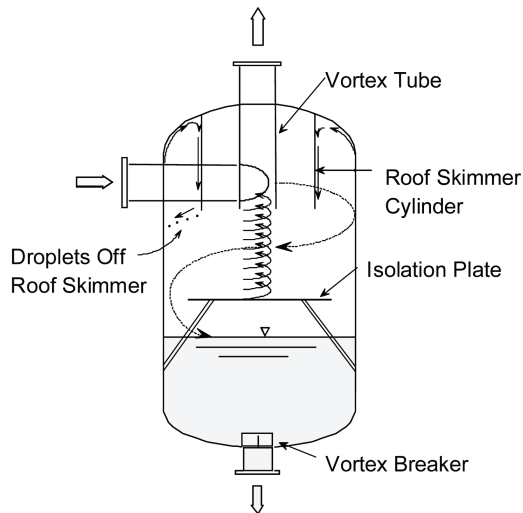


Figura 4.7 – Ciclone gas-liquido tangenziale [29]

Al fine di verificare la fattibilità di processo della soluzione, è stato dimensionato un separatore tangenziale convenzionale valutandone l'efficienza di recupero e di conseguenza il ritorno economico.

Il liquido raccolto nel separatore viene inviato per gravità all'interno del reboiler orizzontale tramite un tubo pescante. In questo modo è possibile minimizzare l'influenza della modifica sulla fluidodinamica della colonna e evitare i costi associati a apparecchiature necessarie a riciclare il liquido separato.

#### 4.2.1 Ciclone Tangenziale

Per prima cosa sono stati ricavati i dati relativi alle proprietà e alle portate delle due fasi liquida e vapore. La portata della miscela TEG/H<sub>2</sub>O di liquido è stata calcolata sapendo che la quantità di TEG puro (densità a 20 °C 1125 kg/m<sup>3</sup>) perso è di circa 570 l/d, trascinato in una soluzione TEG/Acqua al 42.4% in peso in TEG:

$$\frac{570 \cdot 1.125}{0.424} = 1512 \text{ kg/d} = 63,6 \text{ kg/h} \quad (21)$$

Le proprietà della fase liquida sono state ricavate in parte dal simulatore di processo e in parte da dati di letteratura. I dati della fase vapore sono stati estratti dal simulatore.

Il dimensionamento non differisce molto da quello dei cicloni gas-solido tranne che per alcune peculiarità. In letteratura è descritta una grande varietà di elementi interni per migliorarne l'efficienza di separazione. Di seguito sono riportati gli elementi principali di cui è costituito (Figura 4.7):

- Ingresso tangenziale: fornisce il moto vorticoso alle particelle di liquido in ingresso permettendone così la separazione dal gas. È costituito da una porzione di tubazione a sezione circolare o rettangolare; la seconda permette di ottenere cicloni più compatti (specialmente a pressioni inferiori a 5 bar). Il diametro è scelto in modo tale da ottenere una velocità di ingresso del gas tale da garantire un ottimo tra efficienza di separazione e perdite di carico. Se possibile, deve essere posto almeno ad un diametro di tubo di distanza dalla sommità del ciclone. Inoltre, la tubazione di ingresso di adduzione del fluido al ciclone deve avere una lunghezza rettilinea a valle di qualsiasi curva, tee o elemento di disturbo del flusso tale da garantire un rapporto L/D non inferiore a 5.
- Drip Ring: ha la funzione di bloccare la porzione di film liquido trascinato dal gas verso la parte alta del ciclone, aumentando così l'efficienza di separazione. È costituito sostanzialmente da un baffle cilindrico concentrico al tubo di uscita del gas.
- Vortex finder: convoglia il vortice di gas verso il bocchello di uscita. È parte integrante del separatore e viene dimensionato con lo stesso diametro della tubazione a valle del separatore. L'ingresso del tubo può essere dimensionato leggermente più largo per ridurre le perdite per trascinamento.
- Piatto di isolamento: mantiene separato il liquido raccolto sul fondo dal gas che risale, evitando così ritrascinamenti di liquido. È dotato di lamine immerse nel liquido allo scopo di rompere eventuali vortici ed evitare perdite di gas dal fondo. Un rompi vortice è inoltre posto subito prima il foro di uscita del liquido.

Il dimensionamento è stato effettuato seguendo la procedura proposta dal DEP della Shell [28]; di seguito sono riportate le formule utilizzate per la scelta degli elementi principali.

- Diametro di ingresso: è stato scelto il più piccolo valore di  $d_1$  tale da rispettare le equazioni riportate di seguito:

$$d_1 \geq 0.0007 \cdot (Q_g \cdot (\rho_l - \rho_g) / \mu_g)^{0.333} \quad (22)$$

$$d_1 \geq 0.144 \cdot Q_g^{0.5} \cdot \rho_g^{0.333} \quad (23)$$

(equivalente a  $v_{g,in}^2 \cdot \rho_g \leq 3\,750 \text{ Pa}$ )

$$d_1 \geq 1.13 \cdot Q_l^{0.5} \quad (24)$$

$$d_l \leq 0.356 \cdot Q_g^{0.5} \quad (25)$$

(per sistemi tendenti a schiumeggiamento)

con  $Q_g$  e  $Q_l$  rispettivamente portata di gas e liquido in  $m^3/s$

- Diametro del ciclone: è stato scelto il più piccolo valore di  $D$  tale da rispettare le equazioni riportate di seguito:

$$D \geq 3.5 \cdot d_l \quad (26)$$

$$D \geq 0.652 \cdot Q_g^{0.5} \quad (27)$$

(equivalente a  $v_{g,cicl.} \leq 3 \text{ m/s}$ )

- Altezza del corpo centrale: è stato scelto il più piccolo valore di  $H_{vfb}$  tale da rispettare le equazioni riportate di seguito:

$$H_{vfb}/D \geq 0.7 - 0.5 \log_{10}(M_l - M_g) \quad (28)$$

$$H_{vfb}/D \geq 0.5 \quad (29)$$

(equivalente a  $v_{g,cicl.} \leq 3 \text{ m/s}$ )

con  $M_g$  e  $M_l$  rispettivamente portata di gas e liquido in  $kg/s$

In Tabella 4.5 è riportato il datasheet con le caratteristiche e le dimensioni principali del ciclone dimensionato. Questo si presenta molto compatto e quindi facilmente installabile sia in impianti già funzionanti che di nuova costruzione.

Successivamente sono state valutate le performance dell'apparecchiatura calcolando l'efficienza di separazione e le perdite di carico.

| DATASHEET CICLONE TANGENZIALE |           |                      |          |       |  |  |
|-------------------------------|-----------|----------------------|----------|-------|--|--|
| DATI DI PROCESSO              |           |                      |          |       |  |  |
| T (°C)                        | P (bar_g) |                      |          |       |  |  |
| 93,9                          | 0,13      |                      |          |       |  |  |
|                               | GAS       | LIQ TR.<br>(42% TEG) |          |       |  |  |
| Q (kg/h)                      | 602,3     | 63,6                 |          |       |  |  |
| $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )   | 0,864     | 1015                 |          |       |  |  |
| V (m <sup>3</sup> /h)         | 697,2     | 0,0627               |          |       |  |  |
| $\mu$ (cP)                    | 0,0103    | 0,860                |          |       |  |  |
| $\sigma$ (mN/m)               | /         | 50,2                 |          |       |  |  |
| DIMENSIONI PRINCIPALI         |           |                      |          |       |  |  |
| D (m)                         | 0,597     | [24"]                |          |       |  |  |
| d1 (m)                        | 0,161     | [5"] <sup>1</sup>    |          |       |  |  |
| H Tot. (m)                    | 1,17      |                      |          |       |  |  |
| d2 (m)                        | 0,212     | [8"]                 |          |       |  |  |
| DIMENSIONI SECONDARIE         |           |                      |          |       |  |  |
| X4                            | X3        | X2                   | Hvfb (m) | X1    |  |  |
| 0,0161                        | 0,161     | 0,0322               | 0,709    | 0,153 |  |  |
| d4 (m)                        | s (m)     | d3 (m) [2"]          | Lin (m)  |       |  |  |
| 0,397                         | 0,030     | 0,055                | 1,00     |       |  |  |

<sup>1</sup> La flangia di ingresso deve essere 6" per ragioni di disponibilità sul mercato.

Tabella 4.5 - Datasheet ciclone tangenziale

#### 4.2.2 Performance

Generalmente la distribuzione del diametro delle particelle in un flusso bifase gas-liquido è di difficile determinazione. Nonostante ciò è noto che, in un regime di flusso di tipo "mist", le particelle con diametro minore di 10  $\mu\text{m}$  sono presenti in frazioni molto basse. I cicloni tangenziali del tipo dimensionato hanno, in genere, un diametro di taglio  $x_{50}$  compreso tra 3 e 15  $\mu\text{m}$  e di conseguenza la stragrande maggioranza del liquido in ingresso viene recuperato con questo tipo di separatore.

Al fine di valutare l'effettivo *recupero* del ciclone dimensionato, per prima cosa è stata ricavata una stima della distribuzione del diametro delle gocce di liquido nella corrente di gas in ingresso tramite le correlazioni proposte in [29]. È stata così applicata la correlazione di Harwell per il calcolo del cosiddetto “diametro di Sauter”;

$$x_{Sa} = 1.91 \cdot D_t \frac{Re^{0.1}}{We^{0.6}} \left( \frac{\rho}{\rho_l} \right)^{0.6} \quad (30)$$

in cui:

$$Re = \frac{\rho \cdot D_t \cdot v}{\mu}, \text{ Numero di Reynolds}$$

$$We = \frac{\rho \cdot D_t \cdot v^2}{\sigma}, \text{ Numero di Weber}$$

$D_t$  = diametro interno del tubo (8")

$\rho$  e  $\rho_l$  = densità del gas e del liquido

$\mu$  = viscosità del liquido

$\sigma$  = tensione superficiale

E' stato poi calcolato il diametro medio tramite la relazione:

$$x_{Med} = 1.42 \cdot x_{Sa} \quad (31)$$

Quindi, in frazione massica o volumetrica, approssimativamente il 50% delle gocce nella tubazione avrà un diametro minore di  $x_{Med}$  e il 50% avrà un diametro maggiore di  $x_{Med}$ .

Da studi riportati in [30], è noto che la distribuzione del diametro delle particelle risulta essere uguale per tutti i sistemi se normalizzato con il valore  $x_{Med}$  appena definito. In questo modo è stata quindi ricavata una relazione tra diametro delle gocce e frazione in peso.

|                |      |      |     |      |     |
|----------------|------|------|-----|------|-----|
| $X/X_{Med}$    | 0,3  | 0,62 | 1   | 1,5  | 2,9 |
| $F(X/X_{Med})$ | 0,05 | 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1   |

Tabella 4.6 - Distribuzione diametro particelle in flusso bifase

L'efficienza di abbattimento è stata valutata con il metodo di Muschelknautz proposto in [29], valida sia per separatori gas-solido che per cicloni gas-liquido.

Per prima cosa è stato calcolato il cosiddetto “fattore di costrizione” tramite la formula:

$$\alpha = \frac{I}{\xi} \left\{ I - \sqrt{I + 4 \left[ \left( \frac{\xi}{2} \right)^2 - \frac{\xi}{2} \right] \sqrt{I - \frac{(1-\xi^2)(2\xi-\xi^2)}{I+c_0}}} \right\} \quad (32)$$

in cui  $\xi$  è il diametro interno del tubo di ingresso e  $c_0$  è il rapporto tra la portata di liquido e la portata di gas.

Noto  $\alpha$ , è stata calcolata la velocità  $v_{\theta w}$  e la velocità assiale  $v_{zw}$ :

$$v_{\theta w} = \frac{v_{in} R_{in}}{\alpha R} \quad (33)$$

$$v_{zw} = \frac{0.9Q}{\pi(R^2 - R_m^2)} \quad (34)$$

con  $R_m = \sqrt{R_x R}$ ,  $R_{in} = R_I - R$ ,  $R$  il raggio del ciclone,  $R_x$  il raggio del tubo di uscita del gas,  $R_I$  il raggio del tubo di ingresso del gas,  $v_{in}$  la velocità di ingresso del vapore, e  $Q$  la portata volumetrica.

Per poter calcolare la velocità di rotazione interna e il cut-point è necessario prima calcolare il fattore di attrito della parete tramite la formula:

$$f = f_{air} (1 + 0.4c_0^{0.1}) \quad (35)$$

con  $f_{air}$  ricavato dalla Figura 6.1.3 a pag.114 di [29] in funzione di  $Re_R$  calcolato come:

$$Re_R = \frac{R_{in} R_m v_{zw} \rho}{H \mu} \quad (36)$$

La velocità di rotazione  $v_{\theta CS}$  è stata quindi calcolata come:

$$v_{\theta CS} = v_{\theta w} \frac{(R/R_{in})}{\left[ 1 + \frac{f A_R v_{\theta w} \sqrt{R/R_{in}}}{2Q} \right]} \quad (37)$$

con  $A_R$  l'area interna totale del ciclone.

Calcolato  $v_{\theta CS}$  è stato ricavato il cut-point  $x_{50}$  tramite la relazione:

$$x_{50} = \sqrt{\frac{18\mu(0.9Q)}{2\pi(\rho_l - \rho)v_{\theta CS}^2(H - S)}} \quad (38)$$

in cui H è l'altezza della parte cilindrica del ciclone, S è l'altezza del tubo di uscita del gas,  $\rho_l$  e  $\rho$  sono rispettivamente la densità del liquido e del gas e  $\mu$  è la viscosità del gas.

Infine l'efficienza di abbattimento al variare del diametro è stata quindi calcolata come:

$$\eta_i = \frac{I}{I + \left(\frac{x_{50}}{x_i}\right)^m} \quad (39)$$

Con  $x_i$  il diametro della i-esima particella di liquido e m grado di efficienza di separazione pari a 3.

I risultati di entrambe le correlazioni fin qui descritte sono stati riassunti nella Figura 4.8. Si può notare che l'efficienza di separazione risulta essere bassa soltanto in corrispondenza di valori di frazione in peso molto ridotti. Inoltre il cut-point del ciclone dimensionato risulta essere pari a 2,45  $\mu\text{m}$ .

Con queste correlazioni è stata calcolata quindi la quantità di liquido in uscita dal ciclone tangenziale pari a 0,198 kg/h corrispondente ad un recupero del 99,7%. Il glicole perso risulta pari a 1,79 lt/d, quindi notevolmente ridotto rispetto ai 555 lt/d persi come trascinato dalla colonna di distillazione dell'impianto attuale.

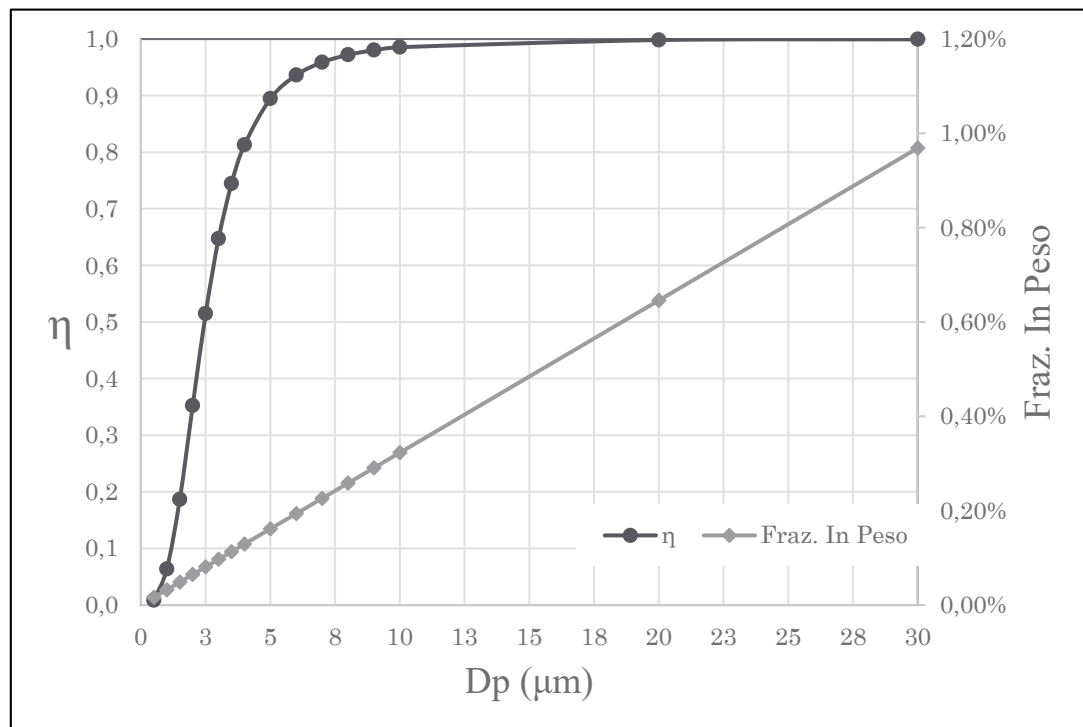


Figura 4.8 - Efficienza di separazione e frazione in peso in funzione del diametro delle gocce di liquido



Infine, le *perdite di carico* sono state calcolate con la formula suggerita in [28]:

$$\Delta P_G = 8 \cdot \rho_{G,in} \cdot v_{G,in}^2 = 6,3 \text{ mbar} \quad (40)$$

I risultati ottenuti hanno dimostrato la fattibilità di processo della soluzione dimensionata. La valutazione economica risulta facilmente ottenibile; l'unico costo fisso è stato valutato sulla base del peso di materiale da acquistare pari a circa 20 k€ per l'apparecchiatura installata. Non essendo necessarie sostanziali modifiche dell'impianto non sono previsti costi operativi aggiuntivi se non un contenuto aumento di potenzialità del reboiler necessario per far evaporare la portata di acqua aggiuntiva in ingresso. In questo modo è stato stimato un NPV per questa soluzione di circa 1400 k€ corrispondente ad un tempo di ritorno minore di 1 anno.

### 4.2.3 Ottimizzazioni

Viste queste considerazioni, lo studio di questa soluzione è stato approfondito allo scopo di implementarla nell'impianto caso di studio.

In commercio è disponibile una grande varietà di cicloni con diverse geometrie di interni e configurazioni di montaggio. In particolare, per le necessità dell'impianto, sono state richieste quotazioni per separatori in linea compatti con connessioni flangiate da 8" (da collegare a tubazione di uscita del gas della colonna di distillazione) e con efficienza di abbattimento non più bassa di 80% per gocce di diametro maggiore di 10 µm. Due soluzioni soddisfano queste esigenze.

La prima, rappresentata in Figura 4.9, proposta dalla Eaton, consiste in un ciclone tangenziale "reverse flow" analogo a quello dimensionato ma con collegamenti in linea, tramite una configurazione a T, in cui il moto vorticoso viene fornito da una lamina metallica posta subito dopo il bocchello di ingresso.

Analogamente al ciclone convenzionale dimensionato, sul fondo del ciclone è presente un piatto di isolamento del liquido raccolto dal vapore in risalita verso il bocchello di uscita. Questo possiede un particolare tipo di costruzione che evita la necessità di inserire i baffle all'interno della fase liquida.

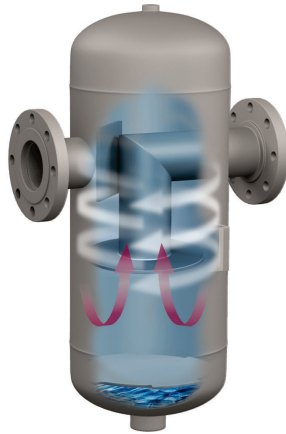


Figura 4.9 - Ciclone in linea tipo T [35]

Il dimensionamento preliminare di questa apparecchiatura, fornito da Eaton sulla base delle portate e delle proprietà dei fluidi riportati in precedenza, ha prodotto un separatore con diametro di 324 mm e altezza complessiva di 864 mm, nettamente più compatto del ciclone convenzionale dimensionato. Eaton assicura inoltre, per questo separatore, efficienze prossime al 99% per particelle con diametro maggiore di 10  $\mu\text{m}$ .

La seconda soluzione, proprietaria della FMC Technologies, è invece costituita da un ciclone assiale con riciclo Figura 4.10. Delle lamine metalliche fisse al centro del tubo di ingresso inducono il moto a vortice al gas; il liquido viene rimosso attraverso delle fessure poste successivamente attraverso le quali fuoriesce anche una certa porzione di gas. Il liquido viene raccolto sul fondo attraverso un bocchello di drenaggio mentre il gas viene ricircolato all'interno del ciclone grazie alla differenza di pressione che si viene a creare tra le due zone (minore al centro). In questo modo il gas viene ulteriormente purificato aumentando l'efficienza di separazione [31].

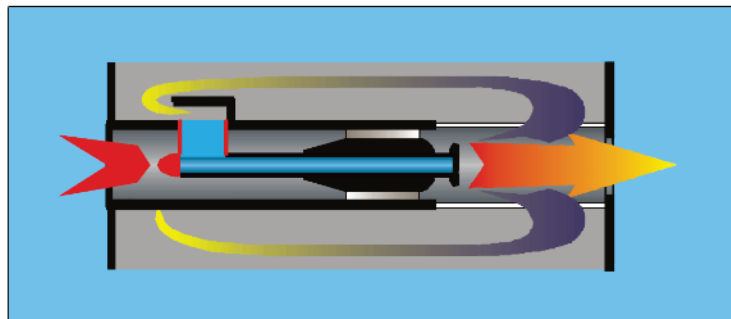


Figura 4.10 - CDS Spiraflo<sup>®</sup> demister [31]

Viste le elevate velocità in gioco, questa apparecchiatura risulta particolarmente indicata ad essere utilizzata in sistemi sporcanti o tendenti a formazione di schiume persistenti.

Il ciclone in linea può essere installato attraverso connessioni flangiate collegate direttamente alla tubazione del gas ed è stata dimensionata con un diametro esterno di 219 mm (8", pari alla tubazione che convoglia il fluido all'apparecchiatura) e lunghezza complessiva di 900 mm.

A differenza del ciclone tangenziale, questa soluzione presenta efficienze di separazione leggermente minori (90% per  $d_p=10 \mu\text{m}$ ) ma comunque sufficienti per gli scopi dell'impianto. Per questa apparecchiatura il fornitore ha fornito un preventivo di 31 k€, comprensivo di materiali, ingegneria e test (esclusi i costi di acquisto di valvole, tubazioni, accessori e i costi di modifica e installazione necessari per la sua collocazione sull'impianto)

Questa seconda soluzione è stata selezionata per essere implementata nell'impianto caso di studio. A completamento dello studio è stata effettuata una verifica sulla colonna di distillazione attuale al fine di valutare la necessità di eventuali modifiche in relazione alle nuove condizioni di processo.

In particolare, è stato verificato che il reboiler di fondo colonna avesse una potenzialità tale da mantenere in specifica il TEG nonostante l'ingresso di una quantità maggiore di acqua. Tramite il simulatore di processo è stato calcolato che la nuova potenzialità necessaria risulta pari a 529,2 kW; il reboiler è quindi sufficientemente sovradimensionato anche per la nuova soluzione.

Successivamente è stata effettuata una verifica sul condensatore di testa; vista la maggiore quantità di vapore d'acqua proveniente dal reboiler, al fine di non modificarne la geometria, si è scelto di ridurre a 25% il rapporto di riflusso interno del condensatore. In questo modo aumenteranno le perdite di glicole nella fase vapore ma comunque in quantità accettabili.

Infine, la fluidodinamica della colonna rimane praticamente invariata se non migliorata vista la minore quantità di liquido di riflusso che può ridurre la stabilità delle schiume in colonna.

### **4.3 METODI DI IDENTIFICAZIONE SCHIUME IN COLONNA**

In ultima analisi sono stati ricercati in letteratura metodi per la valutazione della presenza di schiume in colonna al fine di valutare l'effettiva entità della problematica nella colonna caso di studio.

In letteratura sono riportati una serie di metodi per l'identificazione della possibile presenza di schiume persistenti nelle colonne di rigenerazione. Fra tutti, quello più comune rimane sicuramente la misura in continuo della pressione differenziale nel letto di riempimento; questo metodo non sempre risulta efficace a causa della scarsa sensibilità degli strumenti a piccole variazioni di pressione.

Nella scelta del metodo più adeguato bisogna tenere in considerazione che i test possono risultare inconcludenti se non effettuati alle condizioni operative dell'impianto (temperatura, pressione e composizione della soluzione). Tra i vari metodi possibili soltanto alcuni risultano quindi essere realmente efficaci: radiografia con raggi gamma della colonna, sensore ad assorbimento di energia e colonna pilota.

Lo *scanning della colonna* è una procedura non distruttiva nella quale una colonna di processo viene esaminata attraverso degli emettitori di raggi gamma (500-2500 keV) collegati a dei ricevitori posizionati all'esterno della colonna stessa. La sorgente e il ricevitore sono poi montati in modo tale da potersi muovere lungo tutta l'altezza della colonna. L'interazione della radiazione con i fluidi di interesse produce una variazione dell'intensità del raggio in funzione delle proprietà del fluido stesso esprimibile tramite la relazione:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot \rho \cdot x} \quad (41)$$

in cui  $I$  è l'intensità della radiazione,  $I_0$  è l'intensità della radiazione della sorgente,  $\rho$  è la densità del fluido,  $x$  è lo spessore del mezzo e  $\mu$  è il coefficiente di assorbimento. Quando l'energia del raggio gamma supera i 200 keV,  $\mu$  diventa indipendente dalla composizione del fluido, e di conseguenza, fissata la distanza tra sorgente e ricevitore, l'intensità della radiazione risulta dipendente soltanto dalla densità del fluido.

Lo scanning della colonna è generalmente effettuato senza particolari preparazioni. La sorgente viene posizionata da un lato della colonna e il ricevitore dal lato opposto perpendicolarmente. Quando questi attraversano una zona vapore libera da liquido viene osservato un picco positivo, quando invece il raggio gamma attraversa una struttura della colonna (riempimenti, piatti, distributori etc.) o un zona in cui è presente una certa frazione di liquido viene osservato un picco negativo.

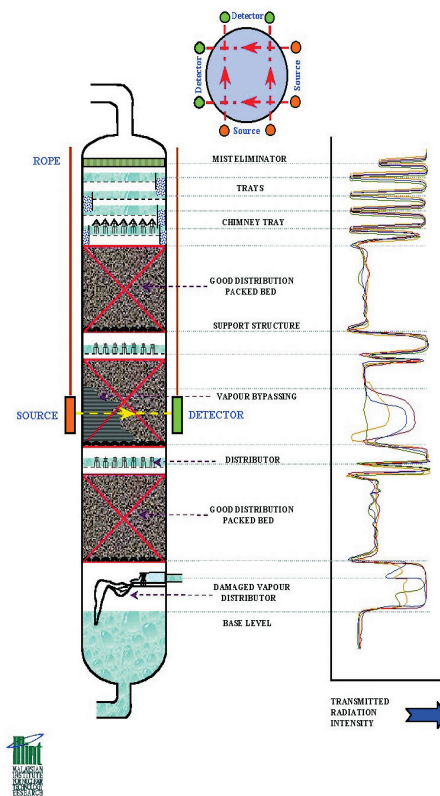


Figura 4.11 - Scanning tipico di una colonna a riempimento [36]

Questo metodo è quindi in grado di individuare tutte le zone della colonna in cui è presente un qualche tipo di malfunzionamento tra cui la presenza di schiume identificate con zone con densità intermedia tra gas e liquido, dove normalmente dovrebbe essere presente del vapore libero [32].

Per avere delle informazioni corrette su eventuali malfunzionamenti della colonna è necessario avere come riferimento i dati provenienti da scanning di colonne simili operanti senza problemi di efficienza e di quella di cui si vuole effettuare l'analisi in condizioni di non esercizio.

Un altro metodo che si basa sul principio appena descritto è la **sonda ad assorbimento di energia**. Questo tipo di strumento è utilizzato da anni in maniera efficace nella misurazione della concentrazione dell'acqua nelle emulsioni olio/acqua (misuratore di livello di interfaccia liquido/liquido). Operando nella regione delle frequenze radio (sino a 2.45 GHz) la sonda rileva effettivamente la concentrazione d'acqua. Da studi di impianto è stato dimostrato che questo tipo di strumento è in grado anche di monitorare il livello di schiume in sistemi con liquidi altamente polari (ammine o glicole) [33]

La sonda è composta da tre elementi principali: antenna, trasmettitore e condizionatore di segnale. L'output dello strumento è un segnale elettrico 4-20mA che, calibrato opportunamente, è proporzionale alla qualità della schiuma definita come quantità di gas in un sistema gas/liquido (4 mA-gas 20mA-liq.). La sonda ad assorbimento di energia misura quindi la concentrazione di liquido nella schiuma.



Figura 4.12 - AGAR ID-201 [37]

Questo strumento fornisce un'informazione continua e precisa della quantità di schiuma presente in un preciso punto della colonna prima che questa possa generare significativi problemi di trascinarsi. Può essere implementata in colonne già esistenti come in colonne di nuova costruzione ed è un valido strumento per l'ottimizzazione della regolazione di sistemi di immissione di agenti antischiuma [34].

Un altro metodo molto efficace è l'utilizzo di una *colonna pilota* da laboratorio in grado di testare, nelle condizioni reali di processo, la tendenza di una soluzione alla formazione di schiume. Questo metodo, utilizzato in maniera efficace già da molti anni, è stato recentemente sviluppato ed ottimizzato da Senger et al. [18].

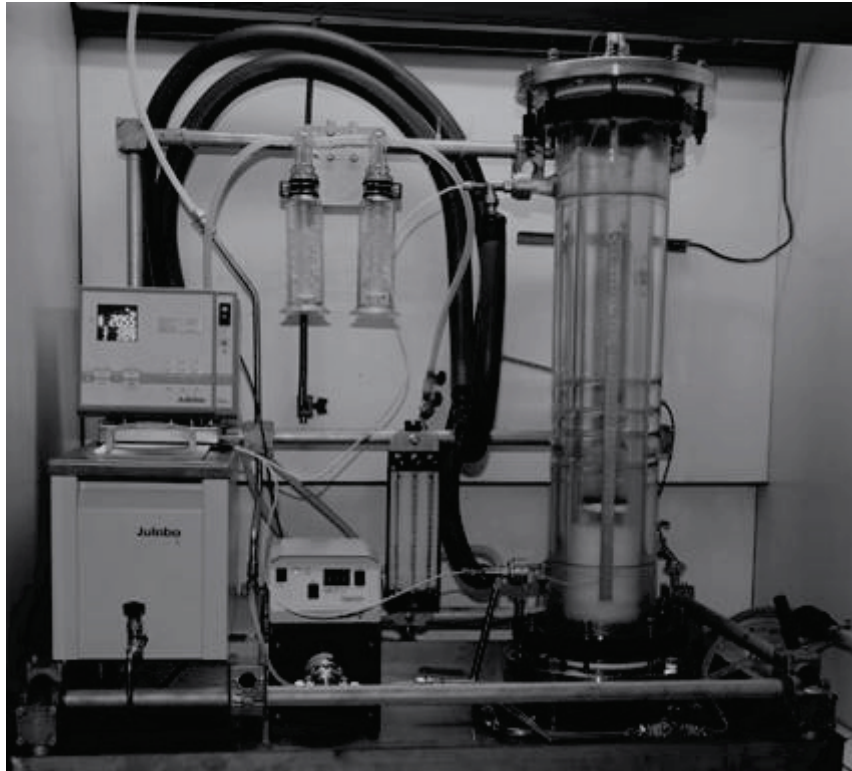


Figura 4.13 - Test cell [18]

Il suo nuovo approccio consiste in una serie di due esperimenti e nella combinazione dei risultati ottenuti da entrambi in un foam factor. Il primo esperimento consiste nella determinazione dell'altezza della schiuma prodotta dal campione di liquido irrigato in una colonna vuota da una altezza di 300 mm e portata per unità di sezione pari a  $30 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ . Il secondo esperimento è la determinazione del punto di flooding di un letto riempito al variare della portata di un gas inerte ( $\text{N}_2$ ).

I risultati ottenuti quindi vengono combinati in un fattore calcolato come:

$$\text{foam-factor} = \sqrt{A \cdot B} \quad (42)$$

in cui A e B vengono ricavati dal grafico riportato di seguito.

Il foam factor può assumere valori compresi tra 1 (sistema non schiumeggiante) e 3 (sistema schiumeggiante).

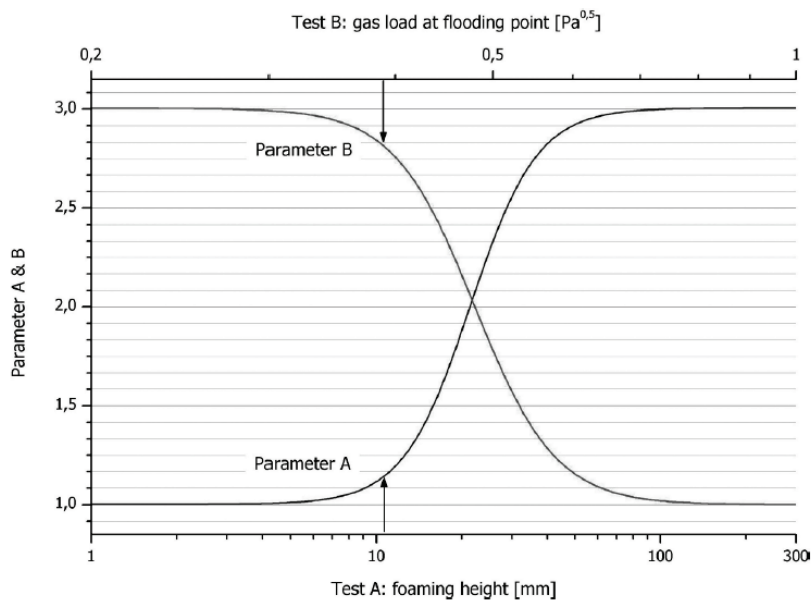


Figura 4.14 - Grafico per calcolo del foam factor [18]

#### 4.4 CONSIDERAZIONI FINALI

Entrambi i processi analizzati hanno un NPV positivo ma la scelta ricade senza dubbio sul separatore ciclonico avente un NPV nettamente maggiore, anche rispetto alle ottimizzazioni proposte per la colonna di stripping. Alcuni commenti però sono di dovere.

Per prima cosa, bisogna considerare che la valutazione economica è stata effettuata con un'incertezza del  $\pm 30\%$ . Una stima economica più accurata della soluzione del processo di stripping, basata su quotazioni specifiche per le apparecchiature dimensionate, potrebbe portare al ridursi della differenza tra i due NPV calcolati.

Inoltre bisogna considerare che la progettazione presentata in questo lavoro di tesi è soltanto preliminare e volta a ridurre al minimo le modifiche impiantistiche e di processo dell'impianto caso di studio. L'ottimizzazione dei parametri di processo, in particolar modo della pressione di esercizio della colonna e il tipo di gas di stripping da utilizzare, potrebbe rendere questa soluzione più praticabile, soprattutto per impianti di nuova costruzione. Per questi, inoltre, la progettazione del separatore ciclonico può essere effettuata soltanto sulla base di previsioni riguardanti le portate e le proprietà dei fluidi da trattare, non esistendo di fatto un metodo esatto per la valutazione delle perdite per trascinamento.



La colonna di stripping poi, allontanando i gas acidi dal sistema, può risolvere i problemi di fluidodinamica della colonna di distillazione ed eventuali fenomeni di corrosione nell'impianto mentre il separatore ciclonico si limita soltanto a ridurre le perdite di glicole mantenendo inalterati i malfunzionamenti.



## 5 CONCLUSIONI

---

Questo lavoro di tesi è stato incentrato sull'individuazione delle cause e dei fenomeni che portano a rilevanti perdite di glicole (TEG) in impianti di disidratazione del gas naturale operanti con elevate concentrazioni di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S nel gas di processo e l'individuazione di possibili soluzioni impiantistiche in grado di minimizzare tali perdite.

Lo studio è stato svolto sulla base di un impianto attualmente in esercizio, situato in Arabia Saudita, ma con obiettivo di validità più generale possibile per impianti di disidratazione che trattano "sour gas" al fine di prevenire le perdite oltre che minimizzarle. Tramite delle analisi dell'impianto caso di studio è stato riscontrato che le perdite superano di circa 10 volte le quantità attese.

Inizialmente è stato effettuato un bilancio di materia sulla base dei dati operativi dell'impianto che ha messo in luce che la maggior parte delle perdite provengono dalla colonna di distillazione. Su questa sono state concentrate le valutazioni attraverso la simulazione del processo e alcuni dati di impianto. Sono stati individuati così tre possibili cause di malfunzionamento:

- Trasferimento di materia inefficiente
- Fluidodinamica scorretta
- Schiumeggiamento

È stata effettuata un'analisi approfondita della fluidodinamica della colonna e degli equilibri liquido-vapore arrivando a concludere che l'unica spiegazione possibile della causa dell'inefficienza della colonna sembra essere la formazione massiccia di schiume persistenti all'interno della colonna.

A questo punto è stato effettuato un approfondimento sui meccanismi di formazione di schiume nelle colonne a riempimento. Sono stati così individuati tre fattori, legati alla presenza dei gas acidi, che possono influenzare lo schiumeggiamento nella colonna caso di studio:

- Formazione di solidi finemente sospesi da corrosione
- Formazione di composti tensioattivi
- Modifica delle proprietà della miscela liquida

Quest'ultima eventualità è stata analizzata effettuando delle prove sperimentali in laboratorio sulle proprietà fisiche (tensione superficiale e viscosità) della miscela glicole/acqua. In particolare sono state effettuate misurazioni di viscosità e tensione superficiale di una miscela TEG/acqua al 80% mol. in TEG in presenza di gas acidi in varie concentrazioni.

Non è stata ottenuta una significativa influenza dei gas acidi sulle proprietà della miscela ma è stata riscontrata in tali proprietà una leggera tendenza a diminuire all'aumentare della concentrazione. Bisogna tenere in considerazione, comunque, che le prove sono state effettuate in condizioni piuttosto lontane da quelle della colonna e che, quindi, nel sistema reale l'effetto potrebbe risultare più marcato.

Possibile sviluppo di questo studio è l'implementazione in laboratorio di una colonna pilota operante nelle condizioni più simili possibili alla colonna di rigenerazione reale al fine di valutare la tendenza a formare schiume e la quantità di solidi sospesi da corrosione del sistema glicole-acqua in presenza di gas acidi.

Sono state studiate poi varie soluzioni possibili al fine di ridurre quanto più possibile le perdite. Le soluzioni tecniche proposte sono state scelte sulla base di considerazioni preliminari di fattibilità sia tecnologica che economica, semplicità di progettazione, conduzione e flessibilità di processo in funzione di vincoli interni ed esterni. Solo due tra le innumerevoli alternative conciliano tutti gli aspetti sopra riportati e sono state analizzate in maggior dettaglio: colonna di stripping e separatore gas-liquido ciclonico.

La seconda è risultata di gran lunga più economicamente vantaggiosa ma bisogna tenere in considerazione che la colonna di stripping può essere in grado di risolvere il malfunzionamento mentre il ciclone si limita ad attenuarne i sintomi. Un dimensionamento più mirato per impianti di studio di nuova costruzione, simili a quello caso, potrebbe portare ad un aumento della sua fattibilità economica rispetto a quello riscontrato in questa tesi.

Infine in impianti con elevati gas acidi, risulta opportuno prevedere il montaggio di sonde ad onde radio capaci di misurare l'entità delle schiume formate in colonna.



## 6 BIBLIOGRAFIA

---

- [1] TOTAL S.A., Sour Gas: A History of Expertise, 2006.
- [2] Treccani, "VOLUME I - ESPLORAZIONE, PRODUZIONE E TRASPORTO," in *ENCICLOPEDIA DEGLI IDROCARBURI*.
- [3] Salmat Reza, "Choose The Right Gas Dehydration Method and Optimize Your Design," in *IPTC 13321*, 2009.
- [4] Gas Processor Association, *GPSA Handbook.*, 1994/1998, vol. 20 (Dehydration), ch. 20.
- [5] W.R. Parrish, K.W. Won, and M.E. Baltatu, "Phase Behavior of the Triethylene Glycol-Water System and Dehydration/Regeneration Design for Extremely Low Dew Point Requirements," in *Proceedings 65th GPA Annual Convention*, San Antonio, TX, 1968, p. 202.
- [6] K.W. Won, "Thermodynamic Basis of the Glycol Dew-Point Chart and its Application to Dehydration," in *Proceedings 73rd GPA Annual Convention*, New Orleans, LA, 1994, pp. 108-133.
- [7] John, M. Campbell, *Gas Conditioning and Processing.*, 1992, ch. 2.
- [8] Gupto Arun, "Reduction Of Glycol Loss From Gas Dehydration Unit At Offshore Platform in Bombay Offshore - A Case Study," in *SPE 36625*, 1996, pp. 549-553.
- [9] S. S. Huang, A.-D. Leu, H.-J. Ng, and D. B. Robinson, "The Phase Behavior of Two Mixtures of Methane, Carbon Dioxide, Hydrogen Sulfide and Water," *Fluid Phase Equilib.*, no. 19, pp. 21-32, 1985.
- [10] Arya et al. Alay, "Process Design of Industrial Triethylene Glycol Processes Using the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 53, p. 11766–11778, 2014.
- [11] Hansen Henriette, "Design of a TEG dehydration train model using the glycol property package in HYSYS," Aalborg University, Esbjerg, Student Report 2013.
- [12] Erik, Øi Lars, "PROCESS SIMULATION OF GLYCOL REGENERATION," in *GPA Europe's meeting*, Bergen, 2002.

- [13] Perry R.H. and D.W Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Ottava Edizione ed. New York: McGraw Hill International Editions, 1998.
- [14] Branan C.R., *Rule of Thumb for Chemical Engineers*, Gulf professional Publishing ed. El Paso, Texas, 2011.
- [15] W, Fitz Jr. Carl. and G., Kunesh John, "Column Hydraulics: system limit/ultimate capacity," *Chemical Engineering Journal*, vol. 88, pp. 11-19, Maggio 2002.
- [16] W.J. Stupin and H.Z. Kister, "System Limit: The Ultimate Capacity of Fractionators," *IChemE Journals*, vol. 81, no. Issue 1, pp. 136-146, Gennaio 2003.
- [17] Kister Z.H., *Distillation Operation*, I ed. New York: McGraw-Hill, Inc., 1990.
- [18] G. Senger, "Impact of Foam to Column Operation," *Technical Transations Mechanical*, vol. 5, Gennaio 2012.
- [19] Chen G.X. and et al., "FOAMING EFFECT ON RANDOM PACKING," *IChemE Journals*, vol. 85, no. A2, pp. 278-282, Febbraio 2007.
- [20] Robin Thiele and et al, "Hydrodynamics of Foaming Systems in Packed Towers," *AIChE Journal*, p. Paper 189e, 2004.
- [21] Dugstad Arne and Sirnes Helene, "Experimental study of black powder formation in field TEG solutions," in *NACE Corrosion Conference & Expo*, Huston, 2011, p. Paper No. 11083.
- [22] E., Clarke Frank,., 1947, ch. vol 19, issue 11, pp. pag 889-891.
- [23] Harris Daniel,.: Zanichelli, 1991, p. 390.
- [24] S., Herrick Carlyle and L., Gaines, Jr. George, "Surface Tension of Saturated Anhydrous Hydrogen Sulfide and the Effect of Hydrogen Sulfide Pressure on the Surface Tension of Water," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 77, no. 22, pp. 2703-2706;, , 1973.
- [25] J., SLOWINSKI, Jr. EMIL, E., GATES ERNEST., and E., WARING CHARLES, "THE EFFECT OF PRESSURE ON THE SURFACE TENSIONS OF LIQUIDS," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 61, no. 6, pp. pp 808-810, 1957.

- [26] Massoudi R. and D., King, Jr. A., "Effect of Pressure on the Surface Tension of Aqueous Solutions. Adsorption of Hydrocarbon Gases, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide on Aqueous Solutions of Sodium Chloride and Tetra-n-butylammonium Bromide at 25°," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 16, pp. 1670-1675, 1975.
- [27] S., Peters Max, D., Timmerhaus Klaus, and Ronald E. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 5th ed. New Delhi, India: McGraw-Hill, 2003.
- [28] Shell GSI, *DEP 31.22.05.11-Gen - GAS/LIQUID SEPARATORS - TYPE SELECTION AND DESIGN RULES.*, 2012.
- [29] C., Hoffmann Alex and E., Stein Louis, *Gas Cyclones and Swirl Tubes*, Edizione Seconda ed. New York: Springer, 2002.
- [30] David F. TATTERSON, John C. DALLMAN, and Thomas J. HANRATTY, "Drop sizes in Annular Gas-Liquid flows," *AIChE Journal*, vol. 23, no. 1, pp. 68-76, 1977.
- [31] Kremleva E. and et al., "Inline Technology - New Solution for Gas/Liquid Separation," in *SPE 136390*, Mosca, 2010.
- [32] Gòrak Andrzej and Schoenmakers Hartmut, *Distillation: Operation and Applications.*: Elsevier Inc., 2014.
- [33] Fransen G. and Agar Corporation, "Foam Detection in Process Unit," in *SPE 122236*, Cartagena, 2009.
- [34] M.K. Poindexter, "Development of a Foam Monitor for High Pressure Separators," in *SPE 71480*, New Orleans, 2001.
- [35] Eaton, Eaton Gas Liquid Separator Brochure, 2014.
- [36] Jaafar Abdullah, "Gamma-ray scanning for troubleshooting, optimisation and predictive maintenance of distillation columns," *HYDROCARBON ASIA*, pp. 62-65, Gennaio/Febbraio 2005.
- [37] Agar Corporation, Process Measurement & Control - Series ID200H.





## APPENDICE A - SOFTWARE

---

### 6.1 ASPEN HYSYS

Hysys è un software prodotto dall'AspenTech, leader mondiale per la creazione di software per l'industria.

Hysys offre un elevato grado di flessibilità, perché ci sono numerosi modi per eseguire compiti specifici; questa flessibilità rende il software uno strumento di simulazione estremamente versatile.

I suoi punti di forza sono la possibilità di svolgere calcoli in automatico inserendo i dati richiesti, un'architettura a digrammi di flusso che permette di creare un qualsiasi layout di corrente all'interno di una simulazione, il calcolo di determinati parametri sia "da valle" sia "da monte" secondo le condizioni operative e dei dati a disposizione, l'aggiornamento simultaneo dei parametri del sistema interessati da una qualsiasi modifica, risultati sempre visibili e la modifica dei parametri permessa in molteplici posizioni con successivo aggiornamento di tutti gli altri parametri che dipendevano da essi e calcoli iterativi.

Per definire il processo da simulare, il software utilizza una rappresentazione grafica, il *Process Flow Diagram* (PFD). Nel PFD è possibile aggiungere le unità operative desiderate, e far sì che le correnti possano entrare ed uscire in assoluta libertà, nei limiti fisici dell'impianto, da qualsiasi unità.

Le unità operative presenti nel simulatore sono: diffusori di flusso/miscelatori, scambiatori di calore, compressori e pompe, filtri, colonne di distillazione e di assorbimento/stripping, fogli di lavoro o spreadsheet e reattori (a conversione, CSTR, di Gibbs, di equilibrio e plug flow).

Il software è inoltre in grado di calcolare le proprietà delle varie correnti di fluidi. Nell'effettuare una simulazione per prima cosa bisogna scegliere all'interno di vari database i componenti presenti in tutto il sistema ed eventualmente le reazioni chimiche previste. Successivamente si sceglie il modello termodinamico che meglio può simulare gli equilibri e le proprietà delle varie miscele. Hysys offre inoltre la possibilità di effettuare delle analisi delle correnti dell'impianto ricavando ad esempio grafici PT o di determinate andamenti delle proprietà in funzione della temperatura.

In Figura A.0.1 è rappresentato il PFD di un impianto di disidratazione di gas naturale con assorbimento con TEG.

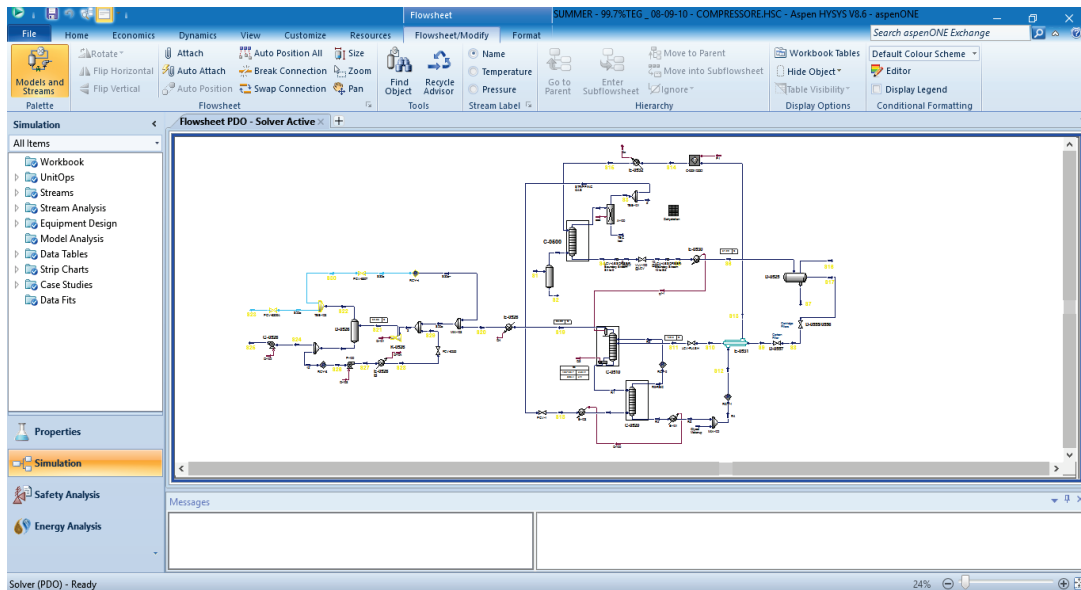


Figura A.0.1 - PFD impianto di disidratazione con TEG

Altra caratteristica che rende questo software tra i più utilizzati nell'industria di processo è la possibilità di utilizzare come input in software di dimensionamento di apparecchiature i dati provenienti dalla simulazione e la possibilità di estrarre in fogli di calcolo formato Excel i bilanci di materia e di energia.

## 6.2 SULCOL

Il software Sulcol, sviluppato da Sulzer, fornisce uno strumento di facile utilizzo per il dimensionamento di colonne a piatti o a riempimento.

La procedura di dimensionamento permette di stimare vari parametri di efficienza, quali la percentuale di allagamento o le perdite di carico, in funzione delle portate e delle proprietà dei fluidi per un dato diametro della colonna.

Il dimensionamento può essere effettuato dividendo la colonna in sezioni. Per colonne a riempimento le sezioni sono divise in Top e Bottom.

Nella schermata principale vengono inseriti i dati relativi alle portate e alle proprietà dei fluidi. Questi possono essere importati da fogli Excel opportunamente creati o dal software Hysys.

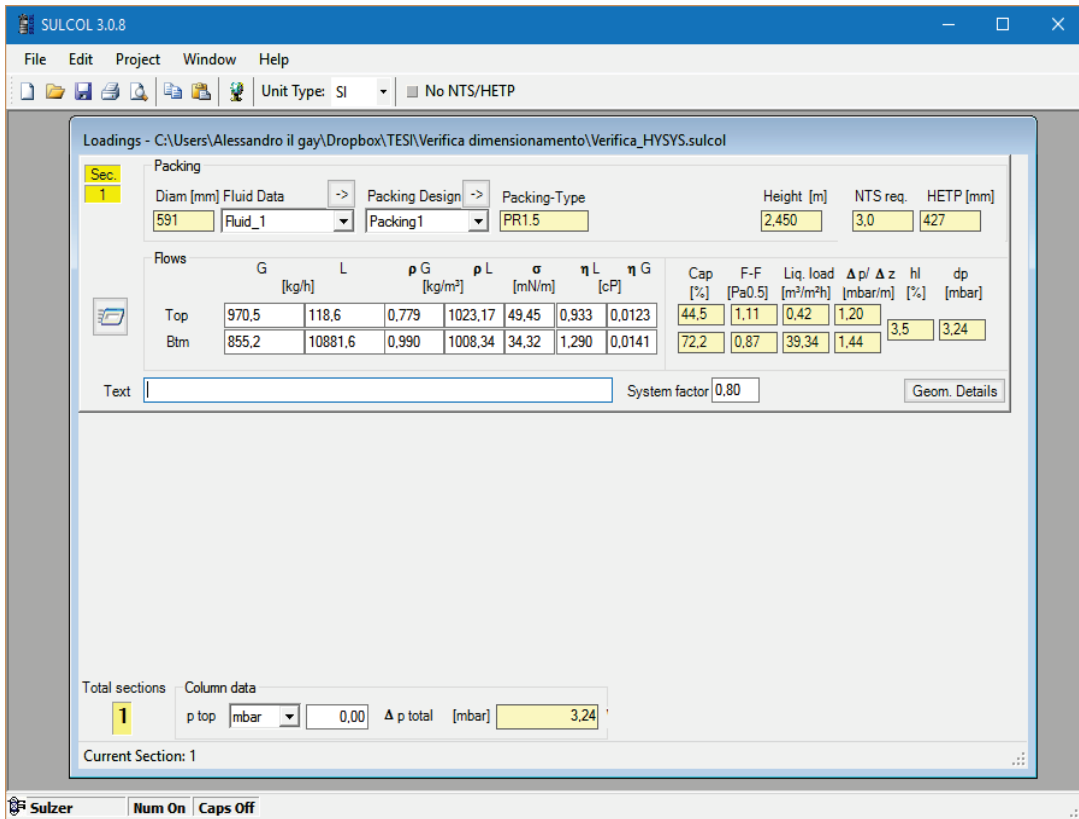


Figura A.0.3 - Schermata principale (verifica dimensionamento)

Nella sezione Geom. Details è possibile procedere con il dimensionamento del diametro della colonna, scegliendo il tipo di riempimento tra quelli disponibili prodotti da Sulzer, sulla base del parametro Capacity il quale rappresenta la distanza delle condizioni operative dall'allagamento della colonna. Per il corretto funzionamento della colonna bisogna scegliere un diametro tale da mantenere il capacity factor compreso tra 50 e 80 %.

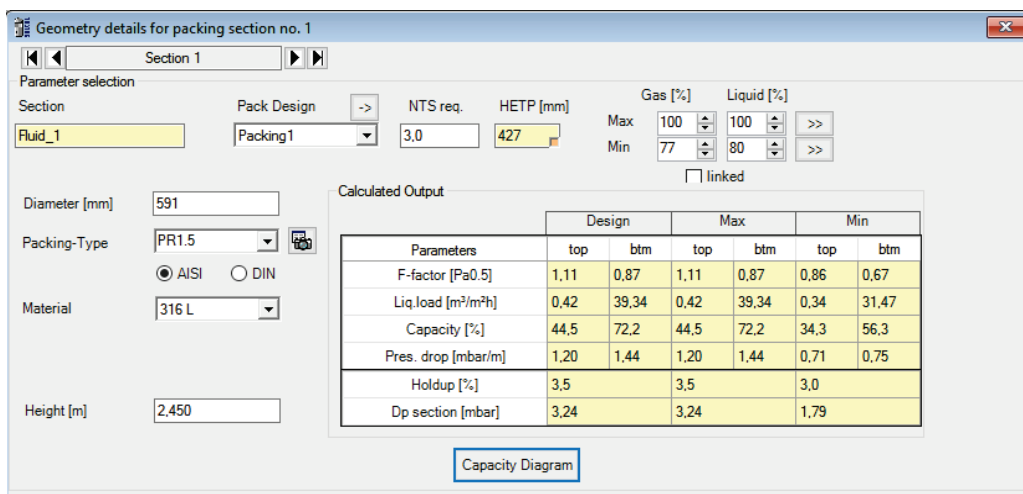


Figura A.0.2 - Schermata Geom. Details (verifica dimensionamento)

L'altezza viene calcolata dal software in base all'HETP caratteristico del riempimento scelto e del numero di stadi teorici. L'HETP può essere modificato se si dispone di dati più accurati.

Il software calcola infine le perdite di carico delle varie sezioni e dell'intera colonna.

### **6.3 ASPEN EDR**

Exchanger Design and Rating è un software prodotto da AspenTech, in grado di produrre il dimensionamento e la verifica di varie tipologie di scambiatori di calore (fascio e mantello, a piastre etc.). in questo paragrafo concentreremo l'attenzione sul dimensionamento degli scambiatori fascio e mantello.

Aspen EDR offre un'ampia gamma di applicazioni possibili come ad esempio evaporatori di tipo kettle o a film cadente, condensatori, scambiatori shell & tube in serie etc. Questo è inoltre di simulare tutte le condizioni di processo dei fluidi (singola fase, vapore condensante o liquido bollente etc.) e di calcolare le proprietà di miscele con o senza gas incondensabili. Risulta perfettamente integrato nel software Hysys dal quale si possono importare tutti i dati relativi alle portate e alle proprietà dei fluidi di interesse.

Il software presenta un'organizzazione a Tab attraverso i quali è possibile fornire tutti i dati di input e consultare i risultati ottenuti. Per una fruizione più semplice è presente inoltre un Tab "Console" attraverso il quale è possibile inserire tutti i principali dati di input quali lunghezza e configurazione dei tubi, materiale dello scambiatore etc. Eventuali altre specifiche di dettaglio si possono inserire nei vari Tab divisi in sezioni.

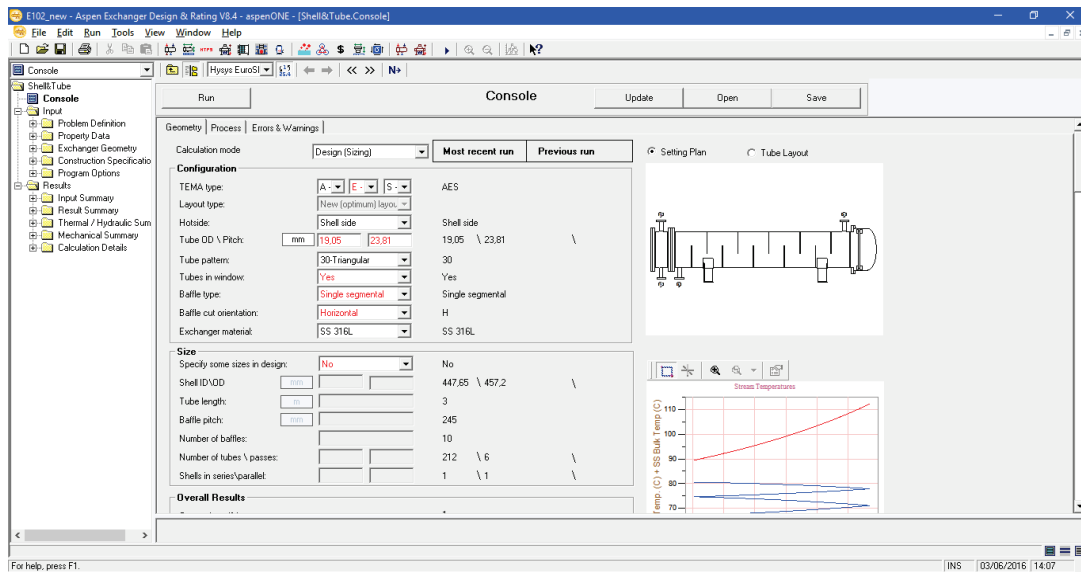


Figura A.0.4 - Tab "Console"

Il software fornisce in output il dimensionamento di processo di varie alternative possibili con un area di scambio sufficiente e perdite di carico entro il valore impostato e una stima di costo preliminare. La stima del coefficiente di scambio e i calcoli strutturali sono effettuati tramite procedure rigorose e secondo le più comuni direttive vigenti.

Infine il software fornisce il datasheet e lo sketch dettagliato della soluzione scelta.