



Ricerca di Sistema elettrico

Test su impianto da banco per studiare il trattamento
dei gas di coda provenienti dalla desolforazione del
syngas da carbone e successivo sviluppo

C. Frau, E. Loria; F. Poggi

TEST SU IMPIANTO DA BANCO PER STUDIARE IL TRATTAMENTO DI GAS DI CODA PROVENIENTI DALLA DESOLFORAZIONE DEL SYNGAS DA CARBONE E SUCCESSIVO SVILUPPO.

Caterina FRAU, Eusebio LORIA, Francesca POGGI
Politecnico di Milano - CMIC Dept. "Giulio Natta"

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2016

Progetto: *Tecnologie e metodologie low carbon e Edifici a energia quasi zero (nZEB) - CUP: I12F16000180001*

Obiettivo: Parte A – Tecnologie per l'impiantistica energetica 'low carbon'

Tema A: Impianti ad emissione negativa: Gassificazione e co-gassificazione di biomasse per lo sviluppo di piccoli sistemi energetici e trattamento del syngas

Sottotema: a.2 Recupero e trattamento di gas e composti provenienti da processi di gassificazione e combustione

Task 1: Ottimizzazione dell'impianto di recupero dei composti solforati da fumi di gassificazione/combustione

Responsabile del Progetto: dott.ssa Franca Rita Picchia ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Tecnologie e metodologie low carbon e Edifici a energia quasi zero (nZEB)*"

Responsabile scientifico ENEA: ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico SOTACARBO: ing. Enrico Maggio

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 STUDIO DEL SISTEMA REAGENTE S-H-C.....	6
2.1 PIROLISI DI H ₂ S	7
3 L'UNITÀ SPERIMENTALE	9
3.1 IL PROTOTIPO.....	9
3.2 SISTEMA DI RISCALDAMENTO	12
3.3 MODIFICHE AL SISTEMA DI ALIMENTAZIONE GAS	12
3.4 IMPIANTO DI RILEVAZIONE DELL'IDROGENO SOLFORATO	13
3.4.1 <i>Centralina di rilevazione</i>	15
3.4.2 <i>Rilevatore di gas</i>	15
3.5 SISTEMA DI ACQUISIZIONE E REGISTRAZIONE DELLE TEMPERATURE NEL REATTORE	16
3.6 SISTEMA DI ANALISI GAS	17
3.6.1 <i>Micro-gascromatografo Agilent 3000</i>	17
3.6.2 <i>Sistema di campionamento e analisi dei gas-ABB</i>	18
4 ATTIVITÀ SPERIMENTALE.....	20
4.1 PROVE IN BIANCO	20
4.1.1 <i>Verifica tenuta in pressione e corretto flusso</i>	20
4.1.2 <i>Studio del profilo termico</i>	20
4.2 PROVE SPERIMENTALI DI PIROLISI DI H ₂ S	20
4.2.1 <i>Composizione dei gas impiegati</i>	20
4.2.2 <i>Procedura</i>	20
4.3 RISULTATI	21
5 STUDIO DI FATTIBILITÀ TECNICO-ECONOMICA INERENTE AL REVAMPING DELL'IMPIANTO AG2S.....	23
6 CONCLUSIONI.....	24
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	25

Sommario

Sotacarbo ha avviato già da diversi anni, in collaborazione con POLIMI – Politecnico di Milano, Dipartimento CMIC “Giulio Natta”, un’attività di studio e sperimentazione riguardo la reazione di ossidoriduzione di acido solfidrico e anidride carbonica per la produzione di gas di sintesi, composto essenzialmente da monossido di carbonio, vapore e idrogeno. Lo studio teorico, sviluppato da POLIMI e oggetto di brevetto, propone una reazione ad altissima temperatura in fase gassosa e promette di essere una soluzione particolarmente interessante, vista la possibilità di convertire in H₂ e CO (che possono ancora rappresentare un vettore energeticamente valido il cui contributo può essere facilmente estrapolato mediante reazione di combustione) sostanze dannose e/o pericolose per l’ambiente e l’uomo, quali l’H₂S e il CO₂. I risultati, validati con il contributo sperimentale, potranno rappresentare il punto di partenza per lo sviluppo di una tecnologia di riconversione particolarmente interessante in impianti di gassificazione che prevedono una linea di cattura di H₂S e CO₂, da cui, attraverso la rigenerazione dell’elemento sequestrante (ad es solventi amminici come MDEA) e l’applicazione di tale processo, ottenere un surplus di gas di sintesi e la contemporanea riduzione di emissioni inquinanti.

Sono stati in quest’ambito affidati al Politecnico di Milano, Dip. CMIC “Natta” studi di modellazione avanzata dei processi di pirolisi e ossidoriduzione dei gas di coda provenienti dalla rigenerazione dei solventi utilizzati per la desolforazione del syngas per la produzione di gas di sintesi.

In questa annualità è stata completata l’analisi di letteratura per il sistema reagente C-H-O-S con la conseguente valutazione dei modelli cinetici disponibili per la reazione di ossidoriduzione $2H_2S + CO_2 = H_2 + CO + S_2 + H_2O$. Il modello è stato aggiornato integrando la cinetica di formazione e dissociazione del CS₂ (disolfuro di carbonio). Nello specifico, ulteriori dettagli sullo studio svolto sono riportati nel report “*Ossidoriduzione di CO₂ e H₂S per la produzione di gas di sintesi. Modellazione cinetica e convalida sperimentale*”, che costituisce allegato al presente lavoro.

L’attività sperimentale realizzata nella precedente annualità presso il laboratorio appositamente installato presso il centro ricerche Sotacarbo, ha fornito un utile strumento per l’up-grading dell’apparato sperimentale portando in particolare alla realizzazione di un nuovo reattore-prototipo per lo studio della reazione di ossidoriduzione.

L’attività sperimentale condotta in questa annualità su tale impianto ha riguardato diversi aspetti, tra cui:

- Modifiche al laboratorio;
- Progettazione e realizzazione di un nuovo prototipo di reattore ad HT, ideato a valle della esperienza acquisita (il reattore in quarzo non si è dimostrato idoneo a sopportare le condizioni operative richieste dalla reazione);
- Esecuzione delle prove sperimentali sulla pirolisi dell’H₂S;
- Confronto coi dati di letteratura.

La sinergia tra i ricercatori Sotacarbo e il Politecnico ha permesso di svolgere le prime valutazioni di fattibilità del processo per la produzione di gas di sintesi con riferimento ad una scala tecnologica paragonabile a quella industriale utilizzando il modello sviluppato ad hoc integrato in pacchetti di simulazione commerciali (i.e. AspenHysys e Pro/II). Il modello teorico sviluppato ha costituito un valido punto di partenza per l’approfondimento dell’attività sperimentale, specie sulla pirolisi di H₂S, e ha permesso di studiare la risposta del processo rispetto ai principali parametri operativi.

Sulla base dei risultati sperimentali raggiunti questo anno, l’analisi di sensitività, la revisione e la convalida sperimentale del modello consentiranno di individuare le condizioni limite del processo fornendo le basi per la programmazione dell’ulteriore sperimentazione per la convalida del modello cinetico della reazione di ossido-riduzione di CO₂ con H₂S.

1 Introduzione

Il Ministero dello Sviluppo Economico e l'ENEA hanno stipulato data 21 Aprile 2016 l'Accordo di Programma in base al quale è concesso il contributo finanziario per l'esecuzione delle linee di attività del Piano Triennale 2015-2017 della Ricerca e Sviluppo di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale.

Questo lavoro si inserisce negli studi svolti in seno all'Accordo di Collaborazione tra ENEA e Sotacarbo rivolto allo sviluppo di una ricerca dal titolo "PARTE A: Tecnologie per l'impiantistica energetica Low-Carbon" facente capo al piano annuale di realizzazione 2016 dell'Accordo di Programma MISE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico, ed in particolare agli ambiti attinenti il Tema di Ricerca "Tecnologie per l'impiantistica energetica Low-Carbon", Progetto A "Impianti ad emissione negativa: gassificazione e co-gassificazione di biomasse per lo sviluppo di piccoli sistemi energetici e trattamento del syngas", Obiettivo a.2 "Recupero e trattamento di gas e composti solforati provenienti da processi di gassificazione e combustione.

A tal proposito, Sotacarbo ha avviato già da diversi anni una collaborazione con POLIMI – Politecnico di Milano, Dipartimento CMIC "Giulio Natta", per lo svolgimento di un'attività di studio e sperimentazione riguardo la reazione di ossidoriduzione di acido solfidrico e anidride carbonica, per la produzione di gas di sintesi, composto essenzialmente da monossido di carbonio, vapore e idrogeno. In particolare, si tratta di un processo di produzione di gas di sintesi per reazione di CO₂ con H₂S, entrambi generati o separati nei processi di purificazione del syngas, a temperature elevate per permettere la parziale riduzione della CO₂.

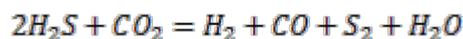
Sono stati in quest'ambito affidati al Politecnico di Milano, Dip. CMIC "Natta" studi di modellazione avanzata dei processi di pirolisi e ossido-riduzione dei gas di coda provenienti dalla rigenerazione dei solventi utilizzati per la desolforazione del syngas per la produzione di gas di sintesi, e la relativa attività di convalida sperimentale sulla base di test realizzati su impianto da laboratorio installato presso il Centro Ricerche Sotacarbo.

Le attività svolte nel corso dell'annualità presente coprono diversi ambiti, tra cui:

- il completamento dell'analisi di letteratura per il sistema reagente C-H-O-S con valutazione dei modelli cinetici disponibili, in particolare con riferimento alla formazione e scomparsa della specie CS₂;
- le modifiche al laboratorio allestito nella precedenti annualità presso il Centro Ricerche Sotacarbo, resesi necessarie per risolvere le problematiche emerse durante la prima fase sperimentale;
- la progettazione, realizzazione di un nuovo prototipo di reattore ad HT, ideato a valle della esperienza acquisita nella passata annualità (il reattore utilizzato non si è dimostrato idoneo a sopportare le condizioni operative richieste dalla reazione);
- l'esecuzione delle prove sperimentali sulla pirolisi dell'H₂S;
- il confronto dei risultati ottenuti coi dati di letteratura;
- le valutazioni preliminari di fattibilità alla scala del processo della tecnologia di produzione di gas di sintesi successivamente integrate in pacchetti di simulazione di processo (i.e. AspenHysys e Pro/II);
- l'analisi di sensitività rispetto ai principali parametri operativi e la valutazione delle condizioni limite del processo;
- la programmazione dell'ulteriore sperimentazione, rispetto alla reazione di ossido-riduzione di CO₂ con H₂S, per la convalida del relativo modello cinetico.

2 Studio del sistema reagente S-H-C

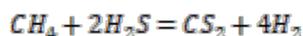
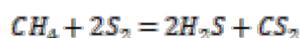
I gas di coda provenienti dalla rigenerazione dei solventi utilizzati per la desolforazione sono principalmente costituiti da H₂S, oltre che da CO₂, CO, COS e altri composti organosolforati. Tali correnti possono essere efficacemente convertite a gas di sintesi in base ad una nuova tecnologia sviluppata presso il Politecnico di Milano secondo la reazione di ossido-riduzione:



Gli studi preliminari di modellazione e sperimentazione hanno mostrato l'efficacia di tale reazione a temperature relativamente elevate, tali per cui si ha la decomposizione termica dell'H₂S, l'ossidazione dello zolfo ivi contenuto a zolfo elementare e, a seguito dello sviluppo di un pool radicalico (H, SH, HSS etc.), la riduzione di CO₂ a CO. Tale processo permette di neutralizzare l'H₂S presente nei gas di coda, così come già avviene per alcuni processi di conversione (i.e. Processo Claus), ma nel contempo valorizza il potenziale di idrogeno contenuto in questa molecola. Inoltre, il carattere innovativo del processo è nell'utilizzo di CO₂ come agente ossidante e non di aria o ossigeno come comunemente avviene. Ciò permette di convertire porzioni significative di CO₂ in gas sintesi.

Da dati di letteratura, la reazione di ossidoriduzione H₂S - CO₂ risulta fortemente endotermica (in particolare la decomposizione di H₂S che è stata già oggetto di studio in una precedente annualità) e per garantire una conversione sufficiente necessita di alte temperature (maggiori di 900°C).

Quest'anno, è stato approfondito, dal punto di vista teorico, lo studio del sistema reagente S-H-C con particolare riferimento alla formazione della specie CS₂, altamente tossica. Lo stato termico del processo AG2S promuoverebbe la formazione di composti di zolfo e carbonio a partire da composti carboniosi, come CO₂ e idrocarburi secondo le seguenti reazioni:



Il metano è spesso presente, se pur in piccole percentuali, nelle miscele di gas acidi in ingresso al processo AG2S.

La cinetica di formazione della specie CS₂ è stata sviluppata con riferimento a un reattore PFR ideale isoterma sulla base di uno studio di letteratura di Karan et al. (2004) riferito alle condizioni tipiche di una fornace di un impianto Claus. L'attività modellistica ha richiesto un notevole impegno in quanto è stato necessario aggiornare lo schema cinetico anche con per la specie H₂S.

I dati calcolati tramite il modello sono state confrontati (figura 2.1 e figura 2.2) con i dati di letteratura (Karan et al (2004)).

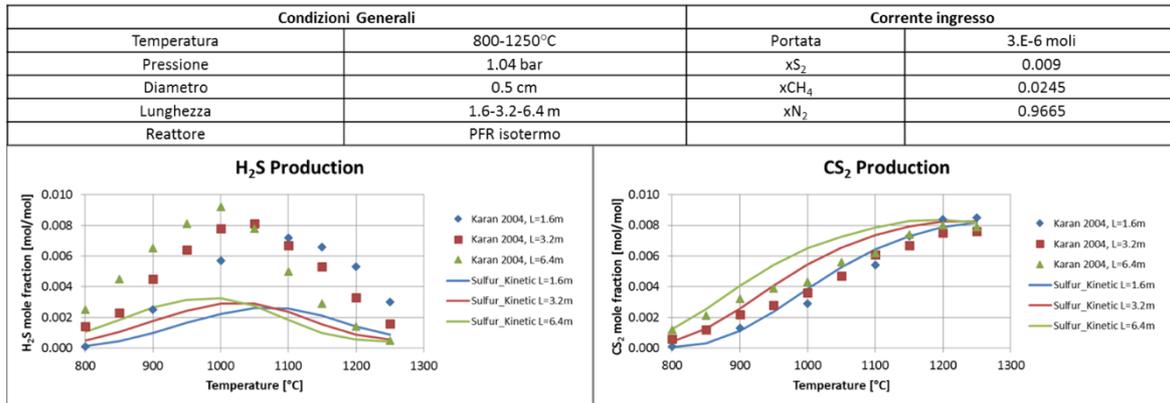


Figura 2.1. Condizioni operative di un reattore PFR isoterma con reagenti S₂ e CH₄ e confronto fra dati sperimentali e previsione del modello cinetico.

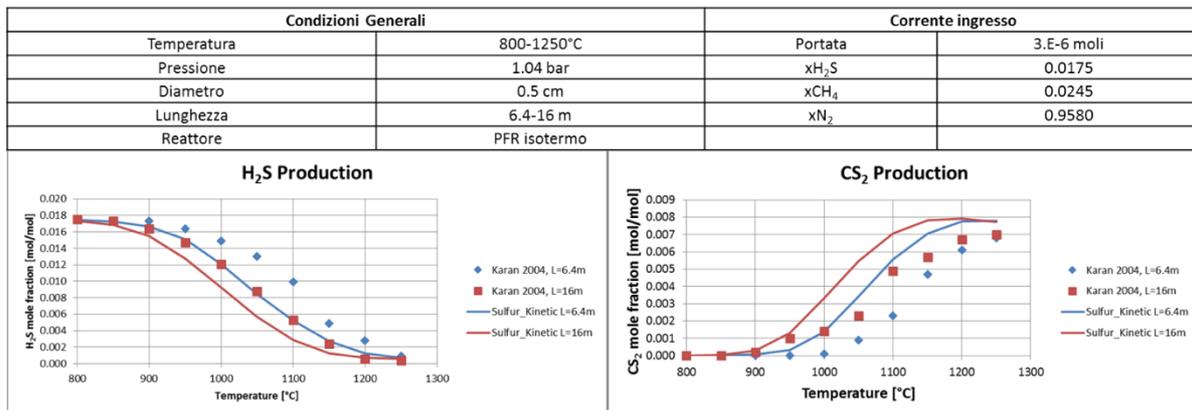


Figura 2.2. Condizioni operative di un reattore PFR isoterma con reagenti H₂S e CH₄ e confronto fra dati sperimentali e previsione del modello cinetico.

E' emerso che nell'intervallo di temperature considerato (800-1250°C) il nuovo schema cinetico necessita ancora di miglioramenti; in particolare tra gli 800 e i 1000°C la frazione molare di H₂S calcolata dal modello è decisamente inferiore rispetto a quella prevista in base a Karan et al.. Questo può essere dovuto ad una sottostima della conversione di H₂S per fenomeni di pirolisi. Dunque sono necessari ulteriori approfondimenti riguardanti la pirolisi di H₂S, sia pura che in presenza di idrocarburi (CH₄).

2.1 Pirolisi di H₂S

Dalla letteratura corrente sono stati reperiti alcuni dati sperimentali riguardanti la pirolisi di H₂S ed eventuali meccanismi di reazione proposti. È utile premettere che lo studio di pirolisi dell'H₂S è stato affrontato soltanto in pochi casi e centri di ricerca.

Nella figura 2.3 seguente, a titolo di esempio, vengono riportati i dati di Hawboldt et al., che studiano la pirolisi di H₂S in un reattore assimilabile ad un PFR isoterma. Il reattore è in quarzo per evitare eventuali effetti catalitici indesiderati. La simulazione e il confronto con i dati sperimentali di Hawboldt et al. sono quindi stati ottenuti in un reattore PFR isoterma alle seguenti condizioni operative:

- T= 850-1150 °C
- Pressione atmosferica
- Tempo di contatto 1 – 1.2 s

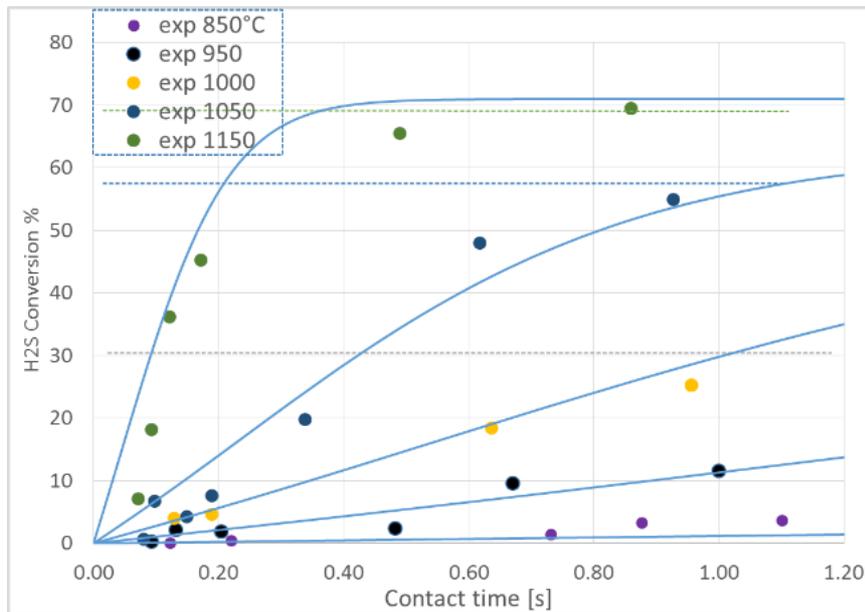


Figura 2.3. Dati sperimentali vs. calcolati di Hawboldt et. al. (2000).

Il modello, elaborato dal POLIMI nel corso delle precedenti annualità, di simulazione di un reattore a flusso longitudinale puro con 1.5% di H₂S in azoto in ingresso, del tipo utilizzato in Sotacarbo, mostra come, dopo circa 0.4 s il sistema raggiunga una condizione prossima all'equilibrio per temperature superiori ai 1100 °C (vedi figura 2.4).

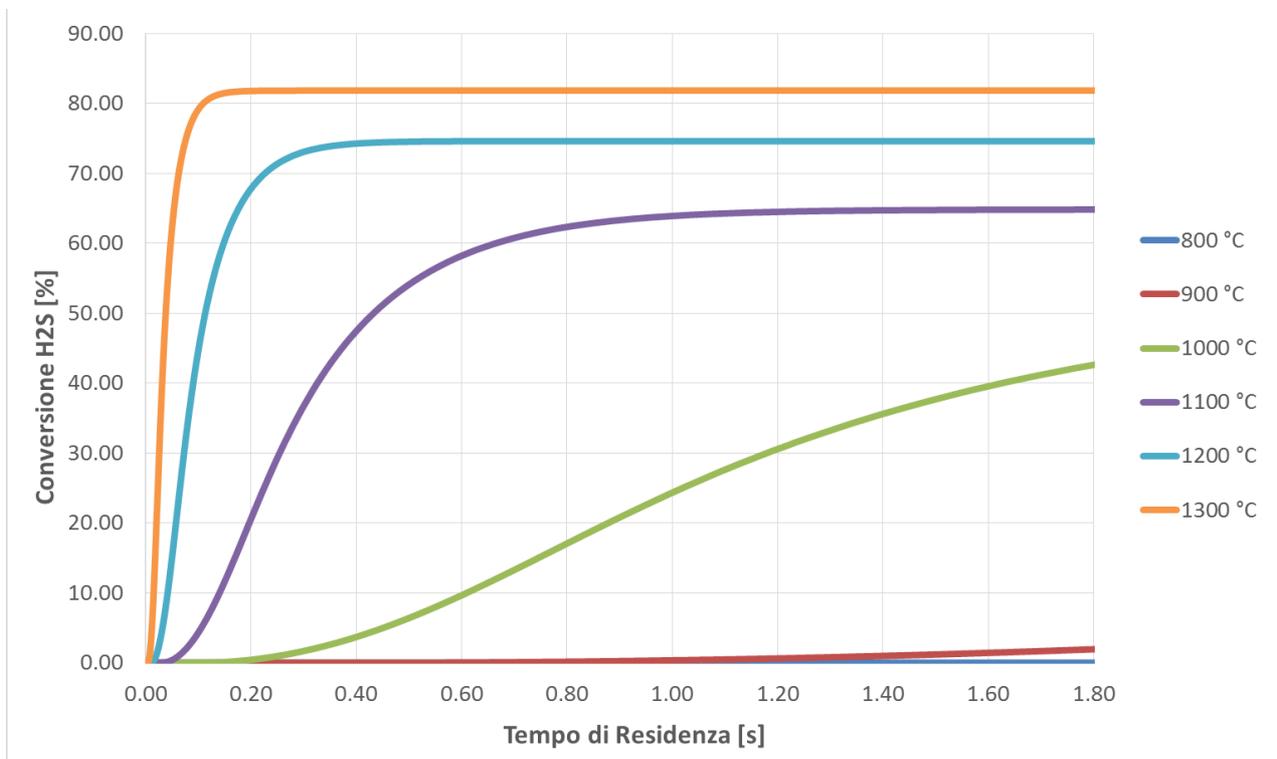


Figura 2.4. Pirolisi di H₂S, reattore a flusso longitudinale (modello POLIMI).

3 L'unità sperimentale

L'unità sperimentale, predisposta in questa annualità, ha potenziato (e in parte sostituito) quella installata precedentemente. In particolare, a valle dell'esperienza maturata in precedenza, è stato necessario progettare un prototipo di reattore a sostituzione di quello in quarzo. La nuova unità è un sistema a circuito aperto a pressione atmosferica alimentato da gas in bombole attraverso un sistema di adduzione provvisto di misuratori di flusso (flussimetri). Il cuore del sistema è costituito dal reattore tubolare realizzato in acciaio HT (High Temperature) a resistenza agli attacchi acidi. Per garantire adeguate condizioni termiche, il reattore è collocato all'interno del forno tubolare Nabertherm, acquisito in precedenti annualità. L'inertizzazione del sistema, prevista prima e dopo ogni prova, da effettuarsi sul reattore e sulle linee, avviene tramite una linea di N₂ predisposta, anche esso proveniente da bombole. L'analisi dei gas in entrata e in uscita dal reattore è fatta attraverso i sistemi di analitica descritti nel successivo paragrafo 3.6. Nella figura 3.1 è riportata una immagine fotografica dell'unità sperimentale.



Figura 3.1. Unità sperimentale.

3.1 Il prototipo

La progettazione del prototipo ha richiesto un attento screening preliminare sui materiali da utilizzare per la realizzazione, vista la peculiarità dei parametri operativi richiesti dalla sperimentazione e le sostanze utilizzate. Diverse criticità sono emerse durante la fase di screening giacché i materiali che normalmente sono utilizzati ad alta temperatura (HT, sino a 1000 °C), non sono resistenti all'attacco acido di H₂S. Per quanto riguarda la parte di progettazione, si è fatto riferimento al modello termofluidodinamico di tipo plug flow (PFR). Uno schema dell'idea progettuale di partenza è riportata nelle figure 3.2-3 seguenti.

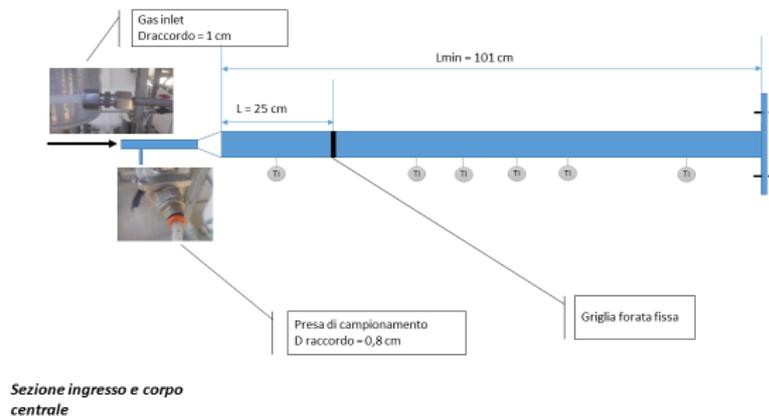


Figura 3.2. Idea progettuale: sezione di ingresso e corpo centrale.

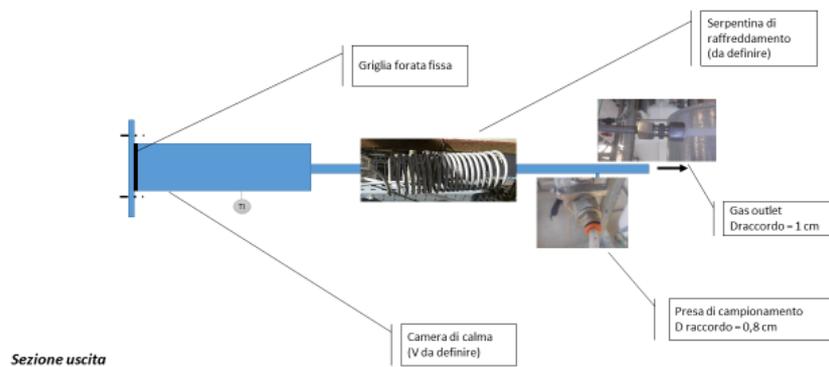


Figura 3.3. Idea progettuale: sezione di uscita.

La realizzazione del prototipo, eseguita dalla ditta Termomeccanica ENERGIA su progetto sviluppato da Sotacarbo, ha richiesto circa un mese di lavoro. Durante la realizzazione si è reso necessario procedere a diverse modifiche e ottimizzazioni rispetto al progetto iniziale, in particolar modo per risolvere problematiche legate a:

- numero, posizionamento e alloggiamento di termocoppie di tipo K (Chromel (Ni-Cr) (+)/Alumel (Ni-Al) (-));
- numero di corpi componenti il reattore;
- posizionamento e modalità di realizzazione delle prese di campionamento;
- forma del reattore (dettata in maniera preponderante dall'alloggiamento obbligato nel forno tubolare).

In particolare le termocoppie sono state posizionate in maniera tale da riportare l'andamento delle temperature nel corpo centrale (o zona di reazione) e valutare la possibile condensazione di vapore e zolfo nella tubazione in uscita, prima del sistema di prelievo per il campionamento.

In figura 3.4 viene riportato lo schema CAD *as build* del prototipo realizzato.

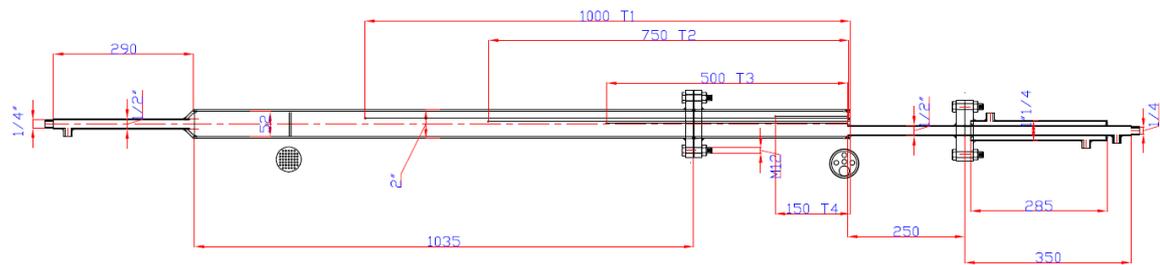


Figura 3.4. Schema CAD del prototipo.

Il reattore è realizzato in tre parti distinte raccordabili mediante flangiatura ed è costituito, da un punto di vista funzionale, da tre sezioni: la sezione di ingresso, il corpo centrale e la sezione di uscita. Nel corpo centrale sono alloggiati tre termocoppie e alle estremità di esso sono posizionate due griglie forate utilizzabili per il contenimento di eventuale materiale solido di riempimento. Nei condotti di ingresso e di uscita della miscela gassosa sono realizzate le prese di campionamento.

Di seguito si riportano alcuni dati progettuali del prototipo:

→ **Corpo centrale:**

- Temperatura operativa Max 1100 °C;
- Pressione operativa: 1.4 bar (No PED);
- Flusso di gas: 80-100 NI/h;
- Diametro interno condotto di alimentazione: 10 mm;
- Diametro interno condotto di uscita: 10 mm;
- Diametro interno corpo centrale: 50 mm;
- Diametro esterno corpo centrale: 65 mm;
- Lunghezza minima corpo centrale: 1010 mm;
- Sezione per alloggio riempimento: 1;
- Griglia forata posizionata a 250 mm;
- N. 4 termocoppie di tipo K;
- Flangia per accoppiamento con sezione di uscita.

→ **Sezione ingresso:**

- Raccordo in acciaio al sistema di invio gas con D=10 mm;
- Presa di campionamento fissa.

→ **Sezione uscita:**

- Flangia per accoppiamento con corpo centrale, munita di griglia forata;
- Volume di calma per consentire una espansione e raffreddamento del gas;
- N. 1 termocoppia di tipo K sul volume di calma;
- Scambiatore di calore gas acqua del tipo tubo/mantello;
- Raccordo in acciaio al condotto di vent con D= 10 mm;
- Presa di campionamento fissa.

3.2 Sistema di riscaldamento

Le condizioni termiche operative necessarie allo svolgimento della reazione sono garantite dalla presenza di un forno tubolare (in figura 3.5), al cui interno viene collocato il reattore. Il riscaldatore, di fornitura Nabertherm, è una apparecchiatura da tavolo compatta, con corpo in lamiera strutturale d'acciaio legato di tipo inossidabile e possiede una unità di controllo e regolazione integrata. Esso garantisce il raggiungimento di una temperatura operativa massima pari a 1200°C. Gli elementi riscaldanti metallici sono disposti in spire e integrati con pasta cementizia di fissaggio. Una termocoppia di tipo S resistente all'usura si trova in una sede posta parallelamente tra il tubo di lavoro e l'elemento riscaldante. Sono riportate di seguito le specifiche tecniche della apparecchiatura.

→ **Fornace tubolare mod. R 100/750/12 – Specifiche Tecniche:**

- Massima temperatura di esercizio: 1200 °C;
- Lunghezza della zona riscaldata: 700 mm, con tubo integrato diametro interno 75mm;
- Lunghezza del tubo: 750 mm;
- Uniformità di temperatura: zona a temperatura uniforme da 265 mm con tolleranza +/-5°C;
- Rampa di riscaldamento alla Tmax: 45 min approssimativamente;
- Alimentazione: 3.0 kW;
- Termocoppia: di serie di tipo N;
- Controller B170.

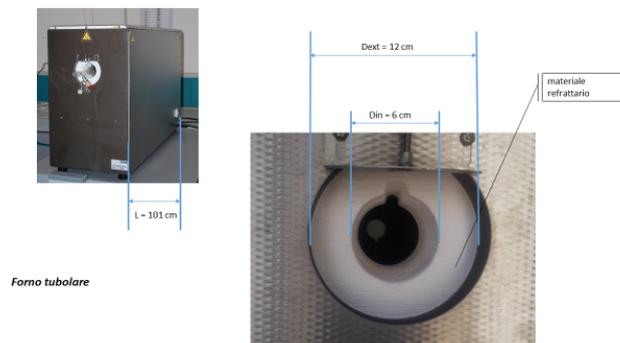


Figura 3.5. Fornace tubolare compatta da laboratorio (Nabertherm).

3.3 Modifiche al sistema di alimentazione gas

L'impianto di alimentazione e distribuzione gas (circuit base realizzato nella precedente annualità) è composto da 3 linee: miscela H₂S/N₂, CO₂, N₂ e allestito in modo da consentire l'invio di un flusso con le seguenti caratteristiche medie:

- Portata: 80-100 Ndm³/h
- Pressione (nor): 0,2 barg

L'alimentazione può essere costituita da

- una corrente di H₂S al 1,5-3% vol in N₂ (proveniente da bombola appositamente preparata);

- una corrente di H₂S in diluizione inferiore rispetto alla precedente, ottenuta come miscela di H₂S/N₂ ed N₂;
- miscela di H₂S/N₂ e CO₂, in composizione voluta.

Le bombole contenenti i gas N₂ e CO₂ sono alloggiata su una rastrelliera all'interno del laboratorio, mentre la bombola contenente la miscela H₂S/N₂ è stata alloggiata sulla rastrelliera posta nella parete esterna per permettere la sezione del flusso in condizioni di sicurezza qualora ci fossero delle emergenze. Le linee sono dotate valvola manuale di sezione e flussimetro dedicato, per la misura e controllo della quantità e della composizione di gas inviata.

In particolare, in questa annualità, la linea N₂ è stata dotata di un flussimetro dedicato, che consente di poter eventualmente diluire la miscela campione di H₂S/N₂ in N₂. Il lavoro è stato effettuato dalla ditta SIAD.



Figura 3.6. Circuito di alimentazione gas: flussimetri e valvole di sezione.

L'alimentazione della miscela gassosa in ingresso al reattore è realizzata in inox AISI 316L D10, con valvola di intercetto posizionati nella parte finale, prima dell'entrata al reattore (figura 3.6).

La corretta pressione del gas nel condotto di distribuzione è assicurata da un quadro di decompressione, specifico per ogni tipo di gas, che permette di ridurre la pressione dal valore vigente all'interno della bombola ad un valore stabilito che si desidera nella linea di distribuzione.

3.4 Impianto di rilevazione dell'idrogeno solforato

L'H₂S contenuto, sia pure in basse concentrazioni, nel flusso gassoso di reazione, è classificato come sostanza estremamente tossica. Inoltre l'H₂S è considerato come estremamente infiammabile e può formare miscele esplosive con l'aria.

Al fine di assicurare i più alti standard di sicurezza agli operatori che svolgono le attività, l'unità sperimentale è stata allestita in un box esterno adeguatamente progettato e realizzato, afferente alla Piattaforma Pilota Sotacarbo. Il box è mantenuto sufficientemente aerato tramite aperture protette da grate. Sebbene non si tratti di uno spazio chiuso, a seguito del verificarsi di fuoriuscite di N₂ verificatesi nella precedente annualità, e per evitare che gli operatori siano esposti a rischi chimico da inalazione quantità di gas tossico, è stato progettato e realizzato all'interno del box un sistema di rilevazione gas. In particolare la realizzazione è stata effettuata dalla ditta SIAD su specifiche tecniche elaborate da Sotacarbo. In particolare è stato installato un impianto di rilevazione di H₂S, costituito da una centralina a microprocessore e da un rilevatore di H₂S (vedi figura 3.7).

Il rilevatore di gas è posizionato in prossimità dell'ingresso al box al fine di monitorarne la zona ed eventualmente evitare l'accesso agli operatori, mediante segnalazioni acustica e luminosa. L'adeguata taratura dei valori di soglia del rilevatore impedisce l'esposizione ad atmosfere potenzialmente pericolose.

L'impianto di rilevazione è inoltre collegato a un sistema automatico di sezionamento e bonifica linea, realizzato tramite una valvola ON/OFF e un controller su cui è implementata la seguente procedura:

- Verifica di presenza di allarme;
- Chiusura dell'invio di H2S al sistema;
- Apertura dell'N2;
- Spurgo tramite vent in atmosfera (luogo non pericoloso) e flussaggio per bonifica in N2.

Nello specifico l'impianto di rilevazione è costituito da:

- Centralina di rilevazione G-100 24 V a microprocessore a cui è collegato il rilevatore di gas tossico;
- Rilevatore di H2S in contenitore antipolvere;
- Pannello ottico e acustico EN/54/3;
- Pulsante di emergenza a fungo;
- Elettrovalvola con corpo inox a 3 vie per la chiusura della linea di scarico.



Figura 3.7. Componenti del sistema di rilevazione H2S.

3.4.1 Centralina di rilevazione

La centrale di rilevazione G-100 (in figura 3.8) è un sistema a microprocessore che può gestire più rilevatori di gas tossici e esplosivi con sensori standard di mercato a 4-20 mA.

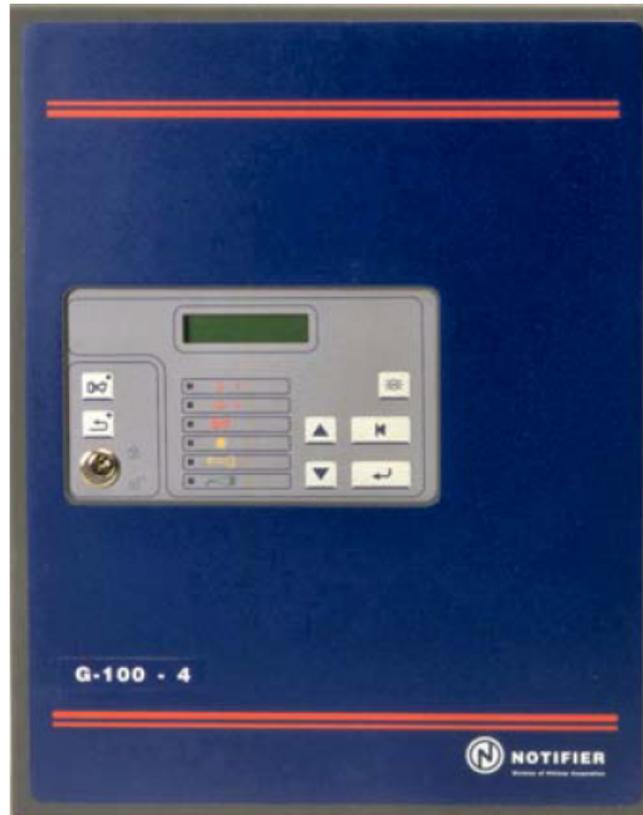


Figura 3.8. Centralina di rilevazione gas.

La centralina assicura la massima affidabilità, grazie alle tecnologie a microprocessore principale a 8 bit e alle memorie non volatili per la ritenzione delle programmazioni anche in assenza di alimentazione. La centrale rileva 3 livelli d'allarme. Ad ogni livello d'allarme corrisponde una uscita di potenza che consente l'attivazione di una procedura di messa in sicurezza. La centralina è dotata di display LCD con tastiera a membrana frontale e accesso protetto da una chiave meccanica. L'operatività sulla tastiera è consentita a livelli diversificati tramite password programmabili.

Il sistema offre la possibilità di scelta di vari piani di allarme pre-programmati (ossia comportamenti della centrale in caso di allarme). Sono programmabili diverse soglie di allarme e pre-allarme. Il fondo scala per ogni sensore può essere programmato in % o in ppm della concentrazione del gas.

Sono predisposte anche segnalazioni di guasto dalla sezione di alimentazione a 24 Vcc (ossia mancanza rete; batterie scollegate; sovratensione in uscita; batterie scariche; tensioni delle 2 batterie diverse tra loro). Sono presenti LED per la segnalazione di allarme (preallarme 1; preallarme 2; sensori delle zone disabilitati; guasto rete; guasto generale).

3.4.2 Rilevatore di gas

Il rilevatore di gas modello SMART3G di marca Honeywell (in figura 3.9) ha come elemento sensibile una cella elettrochimica con un'aspettativa di vita in aria pulita pari a 2 anni e fornisce un'uscita proporzionale in corrente (4-20 mA) corrispondente al 0-100% del fondo scala in ppm dichiarato sul rilevatore. Il rilevatore

ha un tempo di preriscaldamento di circa 2 minuti e un tempo di stabilizzazione di circa 60 minuti. Il tempo di risposta varia dai 15 ai 30 secondi.

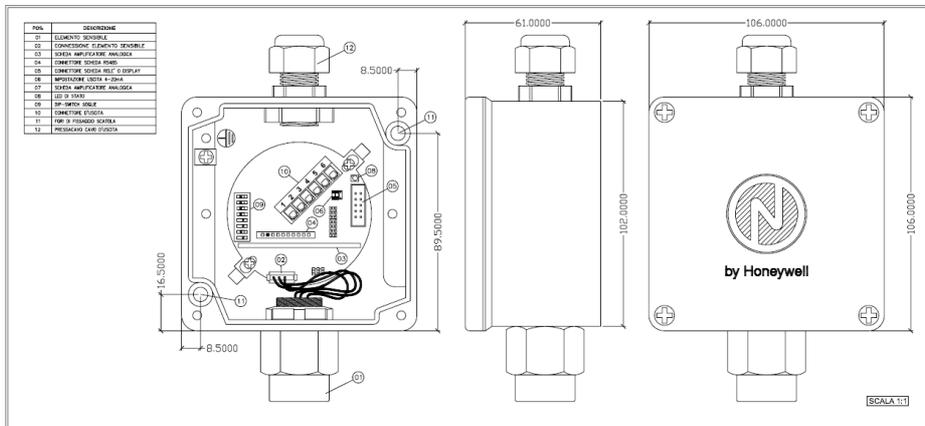


Figura 3.9. Rilevatore di gas SMART3G Honeywell.

3.5 Sistema di acquisizione e registrazione delle temperature nel reattore

Il profilo termico nel reattore è misurato tramite termocoppie K, alloggiare e posizionate come già descritto nel paragrafo 3.1 del presente capitolo X.X. L'acquisizione e la registrazione dei dati termici di temperatura è effettuata tramite un datalogger portatile, di fornitura Termomeccanica ENERGIA, modello Center 520 a 4 ingressi (vedi figura 3.10), a cui sono state collegate le 4 termocoppie. Il dispositivo rende possibile la visualizzazione a display (LCD) in continuo delle valori di temperatura.



Figura 3.10. Datalogger per visualizzazione, acquisizione e registrazione dati termici.

Lo strumento è dotato delle seguenti caratteristiche:

- Funzionamento con termocoppie di tipo K, J, E e T;
- Potenzialità di acquisizione e registrazione pari a 16000 letture per canale;
- Possibilità di visualizzazione delle temperature massime, minime e medie di un intervallo temporale;
- Possibilità di impostazione di allarmi in base alla temperatura;
- Velocità di campionatura dello strumento: 2 letture/s;
- Risoluzione 0.1 °C sino a 600°C, 1°C per valori maggiori di 600 °C;
- Campo di misura della temperatura:
 - termocoppie K: -200 ÷ 1370 °C;

- termocoppie J: $-200 \div 1000^{\circ}\text{C}$;
- termocoppie E: $-200 \div 750^{\circ}\text{C}$;
- termocoppie T: $-200 \div 400^{\circ}\text{C}$;
- Accuratezza della lettura $\pm 0.1\% + 0.7^{\circ}\text{C}$ per temperature comprese tra 18 e 30°C ; $\pm 0.4\% + 0.7^{\circ}\text{C}$ sotto i 100°C ;
- Dimensioni $187\text{mm(L)} \times 75\text{mm(W)} \times 29\text{mm(H)}$ /, peso 290g

Il datalogger è dotato di un software di gestione per la visualizzazione e l'esportazione dei dati su PC e per la successiva elaborazione delle misure (in figura 3.11).

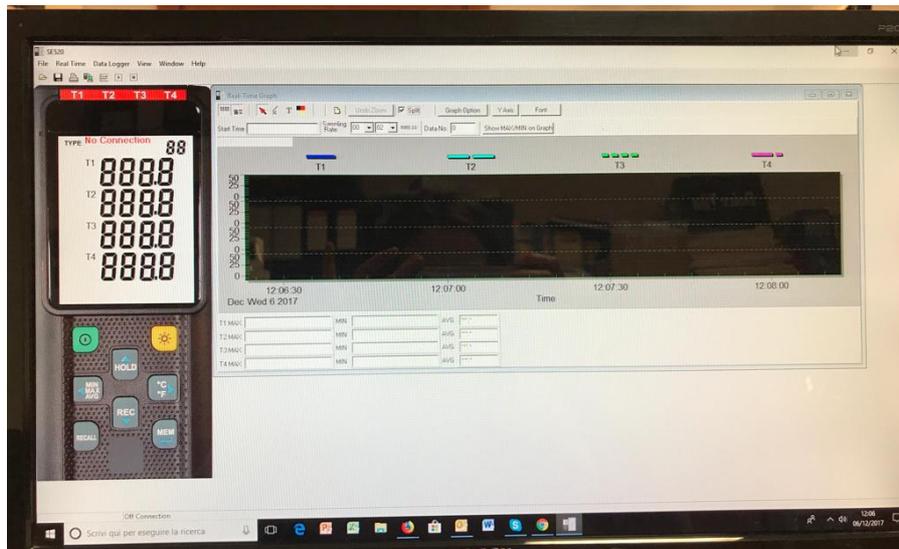


Figure 3.11. Software di gestione dati termici.

3.6 Sistema di analisi gas

L'analisi in composizione del flusso gassoso in ingresso e in uscita al reattore è effettuata mediante analisi gascromatografiche eseguite sia tramite MicroGC Agilent 3000 sia tramite sistema analitico ABB. Opportuni collegamenti sono stati realizzati per ovviare a problematiche di flussi e pressioni.

3.6.1 Micro-gascromatografo Agilent 3000

Il micro-gascromatografo Agilent 3000 è un gascromatografo a due canali analitici, costituito da micro-iniettore riscaldato dotato di controllo del volume, colonna analitica e colonna di riferimento capillari ad elevata efficienza, inserite in un comparto termostato a temperatura costante che può essere compresa tra 10° e 180°C , micro-rilevatore universale per il controllo e la programmazione elettronica della pressione in testa alla colonna, scheda elettronica di controllo ed acquisizione contenente le informazioni di configurazione del modulo specifico. La colonna analitica A è del tipo Molsieve MS5A (10 m, 0,32 mm) con iniettore BF; la colonna analitica B è del tipo Plot U (6 m, 0,32 mm). Sulla colonna analitica A è possibile separare, nell'ordine di uscita, i seguenti composti: idrogeno (H_2), ossigeno (O_2), azoto (N_2), metano (CH_4) e ossido di carbonio (CO). Sulla colonna analitica B si separano invece (sempre in ordine di uscita) anidride carbonica (CO_2), etano, idrogeno solforato (H_2S), solfuro di carbonile (COS) e propano. La colonna analitica A utilizza come gas carrier l'argon, mentre la colonna B utilizza elio. Il micro-GC è collocato su un carrello mobile in acciaio con copertura. Oltre al micro-GC nel carrello sono presenti un selettore di linea, un sistema di refrigerazione e il sistema di aspirazione del gas costituito a sua volta da una pompa, due rotometri, tubazioni in acciaio e le opportune elettrovalvole. Il selettore di linea permette, tramite un

opportuno sistema di elettrovalvole, la gestione di sei posizioni (ingressi) da cui campionare il gas. Tramite il software si possono perciò creare delle sequenze analitiche in automatico che permettono di alternare le analisi. Lo strumento viene collegato per l'analisi del gas alle linee di campionamento gas ciascuna collegate ai vari punti di campionamento dislocati lungo l'impianto. Ciascun punto di campionamento è provvisto di filtri necessari per la rimozione di polveri e umidità, al fine di garantire l'adduzione di un gas perfettamente privo di impurità in vista della sua introduzione nelle colonne analitiche. Quando il gas campionato viene iniettato nelle colonne, è necessario un tempo di analisi di circa 120 secondi perché si abbia la separazione dei composti che lo costituiscono. Contemporaneamente avviene il nuovo campionamento: il gas viene aspirato e successivamente iniettato per la nuova analisi. In questo modo è possibile avere una lettura della composizione del gas ogni 2-3 minuti dalla presa selezionata.

Il sistema analitico (Figura 12) qui descritto è stato costantemente utilizzato nelle prove sperimentali condotte finora sulla piattaforma pilota del Centro Ricerche. Il sistema ha richiesto, in questi anni, diversi interventi migliorativi e di manutenzione al fine di garantire l'affidabilità delle prestazioni per le prove di impianto.



Figura 3.12. Micro gas cromatografo Agilent 3000.

3.6.2 Sistema di campionamento e analisi dei gas-ABB

Il sistema di analisi gas installato nella piattaforma pilota Sotacarbo permette il campionamento e l'analisi immediata di 15 stream gassosi costituiti da specie ridotte. È costituito da un armadio carrellato mobile ABB, avente dimensioni 800 x 800 x 2000 mm, dotato di condizionatore e di segnalatore acustico luminoso per la segnalazione della presenza di gas esplosivo. In tale armadio sono installati sia un'unità di trattamento gas che gli analizzatori per la misura delle concentrazioni di sei gas, ovvero:

- CO, CO₂ e CH₄ tramite modulo URAS26 di tipo IR (raggi infrarossi), con i seguenti campi di misura:
 - o CO₂: 0-25% in volume;
 - o CH₄: 0-5% in volume;
 - o CO: 0-30% in volume;
- H₂ tramite modulo CALDOS 25 a conducibilità termica, con campo di misura tra lo 0 e il 100% in volume;

- O₂ tramite modulo MAGNOS 206 di tipo paramagnetico, con campo di misura tra lo 0 e il 25% in volume;
- H₂S tramite modulo LIMAS 11 a raggi ultravioletti, con campo di misura tra lo 0 e il 2% in volume.

Il sistema di analisi (in figura 3.13) è completato da un sistema di acquisizione e registrazione dati. In particolare tutta la strumentazione di analisi è collegata ad un sistema di gestione della scansione dei punti di misura, ad un PLC per la gestione automatica delle sequenze di misura e ad un sistema per la gestione e archiviazione dati.



Figura 3.13. Sistema di analisi ABB.

4 Attività sperimentale

Il programma relativo alla parte sperimentale ha previsto le seguenti fasi:

→ **Prove in bianco**

- a freddo, con solo invio di N₂ al sistema, al fine di verificare il corretto flusso del gas nel sistema ed evidenziare eventuali problematiche di tenute;
- In temperatura, condotte con l'invio di N₂ e temperatura operativa T variabile nell'intervallo 500-1100 °C, per testare il sistema in condizioni di temperatura elevata;

→ **Prove sperimentali di pirolisi di H₂S**

- con invio miscela N₂/H₂S in condizioni di p costante e T costante nell'intervallo 600-800 °C e reattore vuoto.

4.1 Prove in bianco

Il reattore è stato montato ed inserito nella sua sede all'interno del forno tubolare (in stato di OFF).

4.1.1 Verifica tenuta in pressione e corretto flusso

La verifica di tenuta in pressione sul reattore è stata effettuata in condizione statica con N₂ e P 8 bar.

Per la successiva verifica di tenuta sull'intero circuito in condizione dinamica e di corretto flusso, è stato inviato N₂ al sistema. La pressione operativa, pari a quella atmosferica (aumentata di 2-3 mbar per consentire l'uscita del gas e vincere le perdite di carico dovute al sistema), è stata ottenuta impostando tale valore sul quadro barico di primo stadio e visualizzando il gorgogliamento del gas in una washing bottle riempita con acqua.

Solo quando non sono state riscontrate perdite di gas nei vari raccordi, la prova è stata considerata di esito positivo.

4.1.2 Studio del profilo termico

Si è proceduto seguendo il programma con l'esecuzione della prova sperimentale in bianco in temperatura, nelle seguenti condizioni:

- P atmosferica;
- Invio di N₂ al sistema;
- Accensione del forno con le impostazioni seguenti:
 - T_{sp} = 500 °C;
 - Tempo di riscaldamento (t_R): 120 min;
 - Tempo di mantenimento della temperatura T₁, t₀: 30 min

Una volta trascorso il tempo t₀, la temperatura T_{sp} viene aumentata dall'operatore di un DeltaT = 50 °C, e il loop di riscaldamento/stazionario viene ripetuto fino al raggiungimento di T = 1100 °C.

4.2 Prove sperimentali di pirolisi di H₂S

4.2.1 Composizione dei gas impiegati

In questa prima fase dell'attività sperimentale di validazione dei dati cinetici, è stata utilizzata una miscela di gas fittizia, preparata ad hoc, di tipo bicomponente con H₂S in diluizione fissata 1,5% in inerte (H₂S /N₂). Al momento, pertanto, l'attenzione durante le prove sperimentali è concentrata sul comportamento del sistema reagente costituito dalle sole specie interessate, rimandando ad una seconda fase la valutazione circa le possibili influenze di altre specie (es. altri contaminanti o vapore d'acqua) sul processo.

4.2.2 Procedura

Si è proceduto seguendo il programma con l'esecuzione della prova con miscela in temperatura, nelle seguenti condizioni:

- P atmosferica;
- Invio di gas al sistema con portata 80 NI/h;
- Accensione del forno con le impostazioni seguenti
 - o Tsp = 500 ÷ 800 °C;
 - o Tempo di riscaldamento (tR): 120 min;
 - o Tempo di mantenimento della temperatura Tsp, t0: 30 min

Tipicamente, la fase di riscaldamento fino alla prima Tsp (500 °C) è eseguita in N₂, al raggiungimento della quale viene inviata al sistema la corrente di miscela H₂S/N₂.

4.3 Risultati

Numerose prove sono state necessarie al fine di mettere a punto le ovvie problematiche legate all'avvio della campagna sperimentale.

Per ciò che riguarda lo studio del profilo termico nel reattore, un andamento tipico delle temperature è riportato in figura 4.1, dove si può evincere lo scostamento tra la Tsp impostata e l'effettiva temperatura misurata dalle termocoppie alloggiata nell'interno. Un risultato importante raggiunto tramite questo studio è che il tratto compreso tra la posizione delle termocoppie T1 e T2 può considerarsi isoterma.

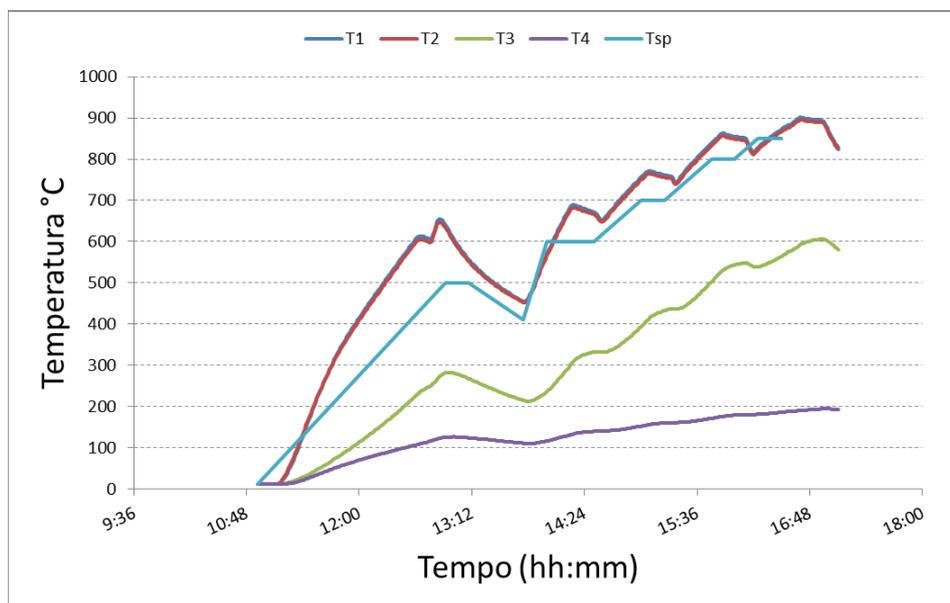


Figura 4.1. Risultati rappresentativi della prova termica.

La campagna sperimentale sulla reazione di pirolisi dell'H₂S nell'intervallo termico considerato (500 ÷ 800 °C), ha mostrato notevoli risultati. Una serie di dati ottenuti in termini di H₂ prodotto è mostrata in figura 4.2-3 a titolo di esempio.

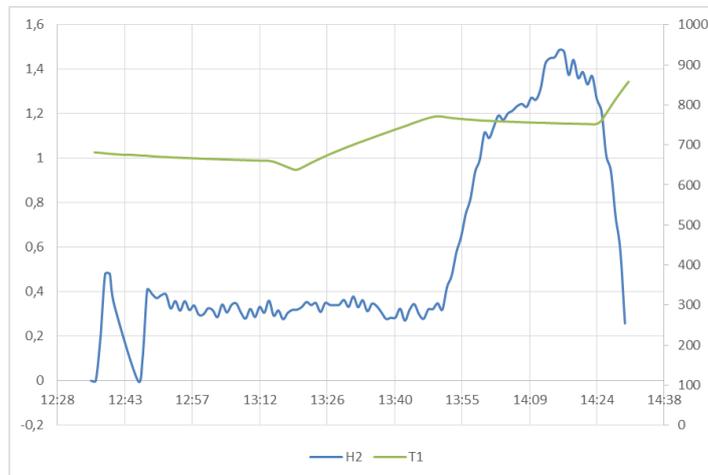


Figura 4.2. Andamento dell'H2 prodotto (%mol) vs. temperatura (°C) durante una prova sperimentale di pirolisi.

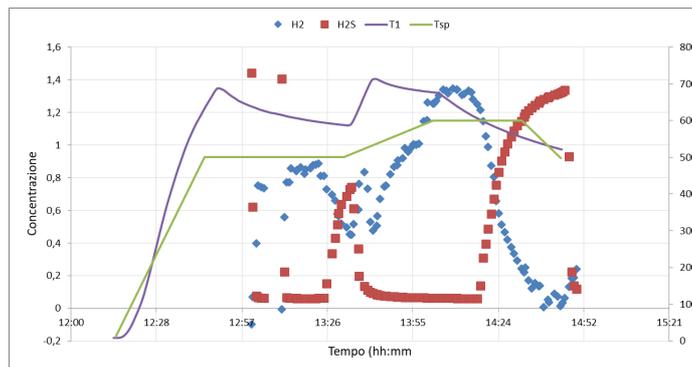


Figura 4.3. Andamento delle specie H2 e H2S (%mol) vs. temperatura (°C) durante una prova sperimentale di pirolisi.

Come si evince, durante le prove sperimentali si è avuta una conversione pressochè totale di H2S a temperature inferiori a 700 °C, contro conversioni di 0.8 a temperature ben superiori (1100 °C), come riportato nei lavori di letteratura su reattori fluidodinamicamente simili (Hawboldt et al., 2000).

I dati ottenuti incoraggiano fortemente all'approfondimento dello studio finora condotto e mostrano notevole differenza con quelli di letteratura (ottenuti in reattori capillari, quindi con evidente diversità termiche di scambio). Tuttavia, il riscontro di reazione a temperature inferiori rispetto a quelle di letteratura, porterebbe, se ulteriormente confermato, ad una possibile e realistica applicazione del processo nell'industria, consentendo parimenti la produzione di S (processo tipo Claus) e di un vettore ad alto potenziale energetico H2.

5 Studio di fattibilità tecnico-economica inerente al revamping dell'impianto AG2S

Un altro aspetto approfondito con la collaborazione del Politecnico di Milano ha riguardato la valutazione tecnica e economica preliminare del processo AG2S su scala maggiori di quella pilota. L'innovativa tecnologia AG2S™ consente di produrre gas di sintesi convertendo anche una certa quantità di CO₂ rispetto al tradizionale processo Claus. A partire dal lavoro svolto da Manenti, F., et al. ,2013 è stato effettuato un confronto fra una simulazione di un impianto Claus della capacità di 100 ton/day di H₂S e un ipotesi di impianto AG2S. Le composizioni dei flussi di gas acidi di ingresso sono riportate in figura 5.1.

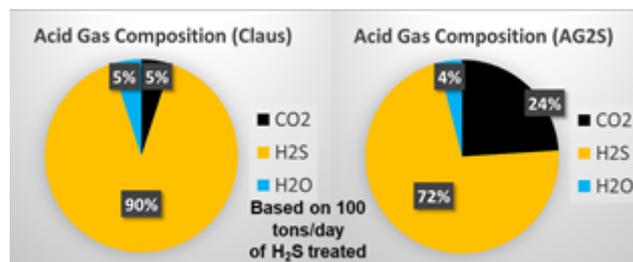


Figura 5.1. Composizione dei gas acidi.

Entrambi i processi comprendono una fornace di reazione e una caldaia per il recupero termico. Il tempo di permanenza nella caldaia deve essere molto basso (dell'ordine di 0.5 sec) per evitare una drastica diminuzione della temperatura del flusso gassoso in modo da prevenire qualsiasi possibile effetto di ricombinazione e diminuire quindi la resa in syngas del processo.

Il primo risultato importante del confronto tra il processo tradizionale e quello innovativo è la conversione di H₂S pari al 100%. Inoltre è emerso che l'impianto AG2S porta miglioramenti dal punto di vista ambientale e tecnico. Inoltre, eccetto il preriscaldamento del gas acido necessario per il processo AG2S, i due processi sono del tutto paragonabili e pertanto è pensabile la realizzazione di un impianto innovativo tramite il revamping di un impianto Claus esistente, con la necessità di un minore investimento economico iniziale.

A partire da queste considerazioni e imponendo alcune ipotesi sul costo del syngas prodotto, è stato svolto uno studio di fattibilità economica di un revamping di un impianto Claus al nuovo processo AG2S. Nel grafico seguente (in figura 5.2) sono riportati i risultati dell'analisi svolta.

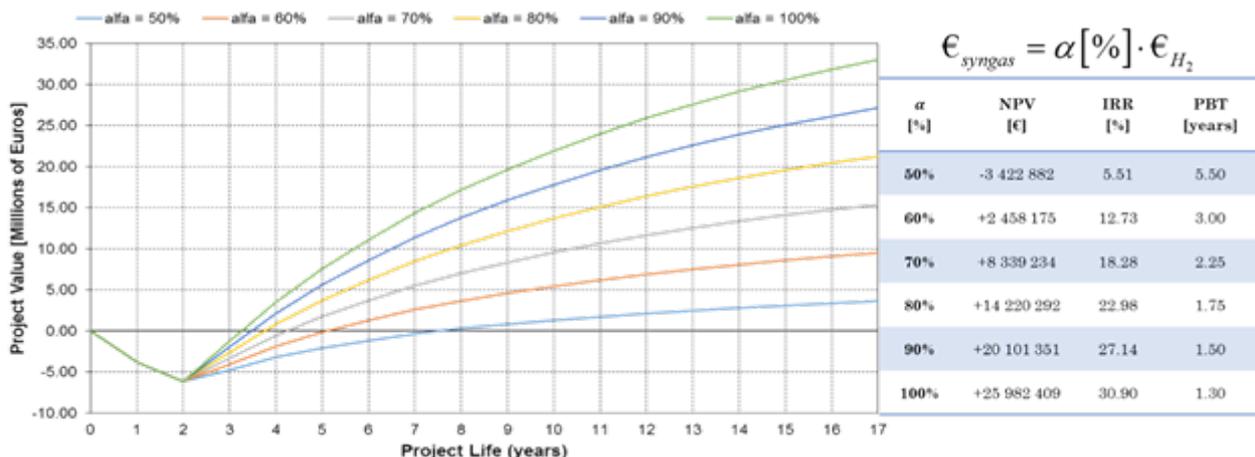


Figura 5.2. Valutazione Economica dell'impianto AG2S.

6 Conclusioni

I gas di coda provenienti dalla rigenerazione dei solventi utilizzati per la desolforazione sono principalmente costituiti da H₂S, oltre che da CO₂, CO, COS e altri composti organosolforati. Tali correnti possono essere efficacemente convertite a gas di sintesi in base ad una nuova tecnologia sviluppata presso il Politecnico di Milano.

Gli studi preliminari di modellazione e sperimentazione hanno mostrato l'efficacia di tale reazione a temperature relativamente elevate. Inoltre, il carattere innovativo del processo è nell'utilizzo di CO₂ come agente ossidante e non di aria o ossigeno come comunemente avviene. Ciò permette di convertire porzioni significative di CO₂ in gas sintesi.

Il presente report descrive le attività svolte nell'ambito della Ricerca di Sistema Elettrico PAR 2016 tra il Politecnico di Milano e il Centro Ricerche di SOTACARBO. L'interazione ha permesso di approfondire la collaborazione sperimentale e modellistica per la convalida della tecnologia di ossido-riduzione delle emissioni (H₂S e CO₂) e loro conversione a gas di sintesi.

Nell'ambito della presente annualità, sono stati portati avanti lo studio del sistema reagente S-H-C e la relativa convalida. L'analisi della letteratura portata avanti dal Politecnico di Milano ha comportato l'aggiornamento del modello già sviluppato integrando la cinetica di formazione di comparsa e scomparsa della CS₂. Dal confronto con i dati di letteratura (Hawboldt et al., 2000) è emerso che il nuovo modello sottostima la conversione del H₂S. Lo studio della pirolisi (avviato nel corso dell'annualità PAR 2014) si è quindi dimostrato un passaggio chiave per la comprensione dei fenomeni alla base del sistema reagente S-H-C-O.

L'attività di modellistica ha fornito anche un utile strumento per l'up-grading dell'apparato sperimentale installato presso il centro ricerche Sotacarbo portando alla realizzazione di un nuovo reattore-prototipo per lo studio della reazione di ossidoriduzione.

L'attività di convalida sperimentale sul nuovo impianto da laboratorio, in particolare per la reazione di pirolisi dell'H₂S, realizzata presso il Centro Ricerche Sotacarbo ha ottenuto risultati molto incoraggianti che spingono all'approfondimento dello studio finora condotto in quanto mostrano notevole differenza con i dati di letteratura (ottenuti in reattori capillari, quindi con evidente diversità termiche di scambio). L'abbassamento del livello termico richiesto dalla pirolisi di H₂S, porterebbe, se ulteriormente confermato, ad una possibile e realistica applicazione del processo nell'industria, consentendo parimenti la produzione di S (processo tipo Claus) e di un vettore ad alto potenziale energetico.

La sinergia tra i ricercatori Sotacarbo e il Politecnico ha permesso anche di svolgere le prime valutazioni di fattibilità tecnica e economica del processo per la produzione di gas di sintesi con riferimento ad una scala tecnologica paragonabile a quella industriale utilizzando il modello sviluppato ad hoc integrato in pacchetti di simulazione commerciali (i.e. AspenHysys e Pro/II). Le prime stime, ottenute sulla sostenibilità tecnica e convenienza economica di un investimento di revamping di un impianto Claus in un impianto AG₂S, sono del tutto promettenti a fronte di una ulteriore programmazione di attività di convalida sperimentale del modello del processo innovativo sotto brevetto.

7 Riferimenti bibliografici

- Binoist, M., Labégorre, B., Monnet, F., Clark, P. D., Dowling, N. I., Huang, M., ... & Marquaire, P. M. (2003). Kinetic Study of the Pyrolysis of H₂S. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(17), 3943-3951.
- Hawboldt, K. A., Monnery, W. D., & Svrcek, W. Y. (2000). New experimental data and kinetic rate expression for H₂S pyrolysis and re-association. *Chemical Engineering Science*, 55(5), 957-966.
- Mueller, M. A., Yetter, R. A., & Dryer, F. L. (2000). Kinetic modeling of the CO/H₂O/O₂/NO/SO₂ system: Implications for high-pressure fall-off in the SO₂+ O (+ M)= SO₃ (+ M) reaction. *International Journal of Chemical Kinetics*, 32(6), 317-339.
- Karan, K., & Behie, L. A. (2004). CS₂ Formation in the Claus Reaction Furnace: A Kinetic Study of Methane–Sulfur and Methane–Hydrogen Sulfide Reactions. *Industrial & engineering chemistry research*, 43(13), 3304-3313.
- Manenti, F., Papasidero, D., Frassoldati, A., Bozzano, G., Pierucci, S., & Ranzi, E. (2013). Multi-scale modeling of Claus thermal furnace and waste heat boiler using detailed kinetics. *Computers & Chemical Engineering*, 59, 219-225.
- Bassani, A., Pirola, C., Bozzano, G., Ranzi, E., & Manenti, F. (2017). Technical Feasibility of AG2STM Process Revamping. In *Computer Aided Chemical Engineering (IN PRESS)*. Elsevier.



Politecnico di Milano
CMIC Dept. "Giulio Natta"

Ossidoriduzione di CO₂ e H₂S per la produzione di gas di sintesi.

Modellazione cinetica e convalida sperimentale

Report Finale

Andrea Bassani
Flavio Manenti¹
Eliseo Ranzi

POLITECNICO DI MILANO
Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta"
Centre for Sustainable Process Engineering Research (SuPER)
Building 6, Piazza Leonardo da Vinci, 32 - I-20133 Milano, ITALY
¹Phone: +39.(0)2.2399.3273; Fax: +39.(0)2.2399.3273; Email: flavio.manenti@polimi.it

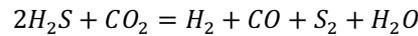
Cagliari e Milano, 12/Dicembre/2017

Index.....	2
1 Introduzione	4
2 Obbiettivi dell'attività.....	5
3 Risultati.....	6
3.1 Studio del sistema reagente S-H-C	6
3.2 AG2S TM : studio di fattibilità di revamping e stima economica.....	7
3.3 Convalida del simulatore GASDS: cinetiche per la previsione delle emissioni di H ₂ S.....	8
4 References	10

14

1 Introduzione

I gas di coda provenienti dalla rigenerazione dei solventi utilizzati per la desolforazione sono principalmente costituiti da H₂S, oltre che da CO₂, CO, COS e altri composti organosolfurati. Tali correnti possono essere efficacemente convertite a gas di sintesi in base ad una nuova tecnologia sviluppata presso il Politecnico di Milano secondo la reazione di ossido-riduzione:



Gli studi preliminari di modellazione e sperimentazione hanno mostrato l'efficacia di tale reazione a temperature relativamente elevate, tali per cui si ha la decomposizione termica dell'H₂S, l'ossidazione dello zolfo ivi contenuto a zolfo elementare e, a seguito dello sviluppo di un pool radicalico, la riduzione di CO₂ a CO. Tale processo permette di neutralizzare l'H₂S presente nei gas di coda, così come già avviene per alcuni processi di conversione, ma nel contempo valorizza il potenziale di idrogeno contenuto in questa molecola. Inoltre, il carattere innovativo del processo è nell'utilizzo di CO₂ come agente ossidante e non di aria o ossigeno come comunemente avviene. Ciò permette di convertire porzioni significative di CO₂ in gas sintesi.

A fronte degli studi preliminari, esiste la necessità di approfondire le conoscenze scientifiche e tecnologiche relative a questo processo, nonché di dimostrarne fattibilità e impatto su scale dimostrative ed industriali con forti ricadute in diverse aree tecnologiche come la gassificazione del carbone, la desolforazione di gas naturale e greggi, la produzione a impatto zero di metanolo e ammoniaca per citarne alcune.

L'interazione tra Politecnico di Milano, Centro Ricerche Sotacarbo e Centro Ricerche ENEA è fortemente sinergica. L'attività sperimentale dei Centri di Ricerca di Carbonia e Roma permetterà di estendere e convalidare i modelli cinetici e matematici sviluppati presso il Politecnico, caratterizzando quindi in maggior dettaglio i meccanismi di reazione coinvolti nella reazione complessiva di ossido-riduzione per la produzione di gas di sintesi.

Accanto alle più convenzionali aree di utilizzo della produzione di syngas (sintesi del metanolo e dell'ammoniaca o generazione di potenza), la tecnologia in esame consente di migliorare le rese in gas di sintesi tramite la rimozione di CO₂ e H₂S. Pertanto gli studi modellistici e sperimentali verranno seguiti da studi preliminari di fattibilità industriale e valutazioni tecnico-economiche.

Le attività svolte nel corso dell'attività coprono diversi ambiti, tra cui:

1. Il completamento dell'analisi di letteratura per il sistema reagente C-H-O-S con valutazione dei modelli cinetici disponibili.
2. Il supporto all'attività sperimentale di pirolisi di H₂S da effettuare presso SOTACARBO.

offrendo la possibilità di effettuare:

3. Valutazioni preliminari di fattibilità alla scala del processo della tecnologia di produzione di gas di sintesi che saranno successivamente integrate in pacchetti di simulazione di processo (i.e. AspenHysys e Pro/II).
4. La sensitività rispetto ai principali parametri operativi e valutazione delle condizioni limite e programmazione dell'ulteriore sperimentazione, anche rispetto alla reazione di ossido-riduzione di CO₂ con H₂S e convalida del relativo modello cinetico.

Nello specifico, questo rapporto illustra i risultati delle attività concordate per l'anno 2016-2017 (Paragrafo 2) e i risultati preliminari ottenuti sia per quanto riguarda lo sviluppo del modello cinetico, sia per quanto riguarda l'utilizzo di simulatori quali Aspen Hysys e/o GasDS per lo studio del nuovo processo. Le previsioni del modello sono confrontate con i dati esistenti in letteratura (Paragrafo 3). La complessa cinetica per la stima di formazione e scomparsa di specie come il CS₂ ha richiesto un notevole sforzo modellistico e sperimentale per la comprensione dei meccanismi di reazione e per il tuning del modello cinetico nel suo complesso e delle singole reazioni chimiche costituenti il modello stesso.

15 2 Obiettivi dell'attività

In questo paragrafo sono schematicamente riportati gli obiettivi prefissati con i relativi risultati ottenuti.

1. Completamento dell'analisi di letteratura per il sistema reagente S-H-C con valutazione dei modelli cinetici disponibili

RISULTATI

- Revisione letteratura, con particolare riferimento agli articoli [1] e [2].
- Convalida del modello cinetico.
- I risultati più significativi sono riportati nel paragrafo 3.

2. Supporto all'attività sperimentale per la convalida dello schema cinetico da effettuare in SOTACARBO

RISULTATI

- Continue interazioni con lo scopo di finalizzare e sviluppare questa attività.

3. Convalida della sperimentazione e del modello cinetico.

RISULTATI

- Conseguente alla finalizzazione del punto 2.

4. Integrazione degli strumenti di simulazione all'interno di Aspen HYSYS, al fine di valutare e ottimizzare le condizioni operative ottimali del processo.

RISULTATI

- Integrazione in ASPEN HYSYS della cinetica dettagliata sviluppata e convalidata attraverso l'utilizzo del software DSMOKE
- Studio di fattibilità inerente al revamping dell'impianto AG2S
- Stima economica del processo AG2S sulla base di dati di letteratura.

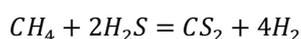
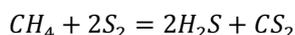
5. Attività di Ricerca del dottorando politecnico Andrea Bassani.

RISULTATI

- Implementazione in GASDS delle nuove cinetiche gas-solido e gas-gas per la previsione delle emissioni delle specie solforate quali H₂S.

3.1 Studio del sistema reagente S-H-C

Lo studio del sistema reagente S-H-C risulta cruciale nello studio del nuovo processo AG2STM in quanto la previsione della formazione di specie, quali CS₂, può risultare importante data l'elevata tossicità del composto stesso. Lo stadio termico infatti promuove la formazione di composti di zolfo e carbonio a partire da composti carboniosi, come CO₂ e idrocarburi. Per esempio le seguenti reazioni:



portano alla formazione di CS₂ a partire da metano che è spesso presente, se pur in piccole percentuali, nelle miscele di gas acidi in ingresso al processo AG2S. Queste reazioni in particolare sono state prese in considerazione da Karan et al. [1] i quali si sono proposti di studiare e comprendere la cinetica di formazione della specie CS₂ all'interno di una fornace Claus, la quale presenta condizioni operative molto simili a quelle del reattore termico rigenerativo del processo AG2S. Lo studio è stato fatto attraverso l'utilizzo di un reattore ideale (PFR isoterma) con condizioni di pressione e temperatura simili a quelle di una fornace Claus. Data l'esistenza di un problema di reattività alle basse temperature (sotto i 1000°C circa) è stato deciso, vista l'importanza di valutare correttamente non solo CS₂ ma che l'H₂S (la fonte principale di H₂ all'interno del nuovo processo), di rivisitare lo schema cinetico e di apportare ulteriori modifiche. In letteratura però è stato molto difficile reperire dati sperimentali legati a reazioni e specie (come CS, SCH₂, HCS ecc) che sono coinvolte nella formazione o scomparsa di CS₂; per cui abbiamo deciso di sfruttare una analogia di reattività chimica (prendendo spunto dall'articolo di Petherbridge [2]) fra zolfo e ossigeno (i.e. fanno parte dello stesso gruppo chimico). Per questo la collaborazione con SOTACARBO per la definizione di ulteriori prove sperimentali è risultata decisiva, al fine di regredire correttamente i parametri cinetici della nuove reazioni. I risultati conclusivi sono riportati in Figura 1 e Figura 2

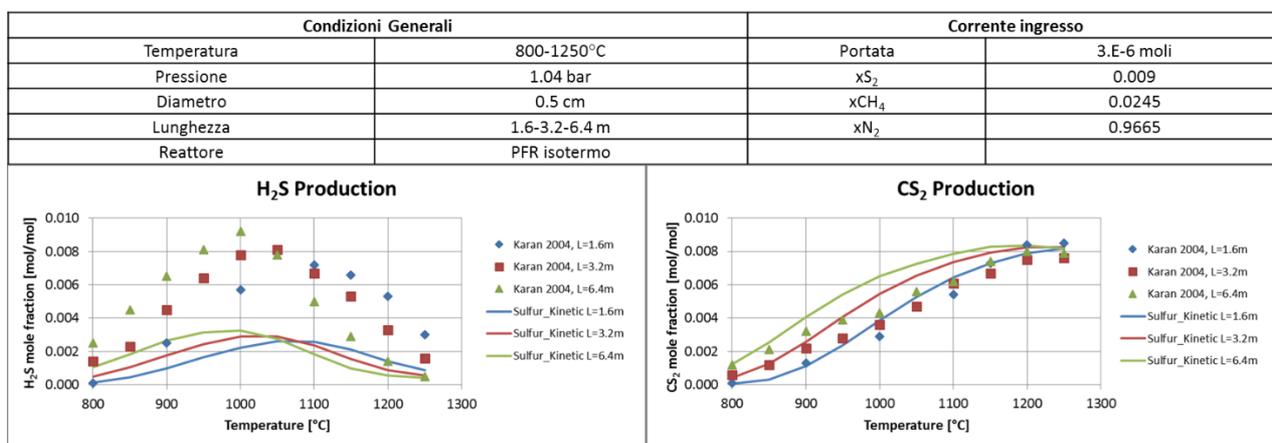


Figura 1 Condizioni operative di un reattore PFR isoterma con reagenti S₂ e CH₄ e confronto fra dati sperimentali e previsione del modello cinetico

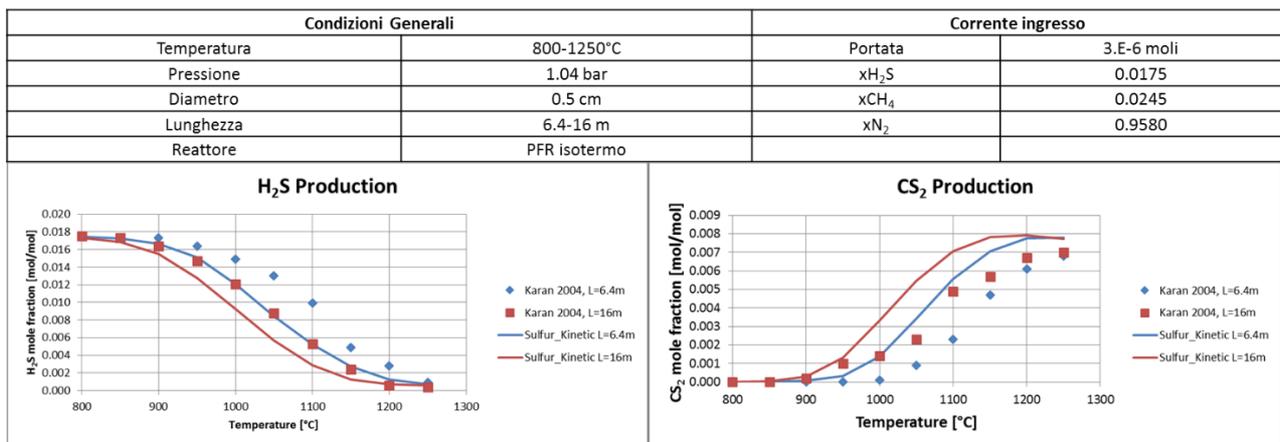


Figura 2 Condizioni operative di un reattore PFR isotermo con reagenti H₂S e CH₄ e confronto fra dati sperimentali e previsione del modello cinetico

Tuttavia, questo schema presenta ancora alcune lacune; in particolare si può notare i nota come la frazione molare di H₂S (Figura 1) in un intervallo di temperatura compreso fra gli 800 e i 1000°C sia decisamente inferiore a quella prevista. Questo può essere dovuto ad una eccessiva conversione di H₂S per fenomeni di pirolisi. Dunque si dovranno prevedere degli ulteriori studi di approfondimento riguardanti la pirolisi di H₂S, sia pura che in presenza di idrocarburi.

3.2 AG2S™: studio di fattibilità di revamping e stima economica

L'innovativa tecnologia AG2S™ consente non solo di convertire una certa quantità di CO₂ rispetto al tradizionale processo Claus, ma al tempo stesso di produrre syngas. Per questa ragione è stato effettuato un confronto fra una simulazione di un impianto Claus [3] che tratta 100 ton/day di H₂S, con un impianto nuovo AG2S, partendo dalle stesse portate in ingresso. Le composizioni dei flussi di gas acidi di ingresso sono riportate in Figura 3. È importante sottolineare il fatto che una certa quantità di CO₂, pari a un terzo del flusso molare di H₂S, è stata aggiunta al flusso di ingresso del processo AG2S. La fornace termica rigenerativa, cuore del nuovo processo, lavora a pressione atmosferica con una portata massiva di ossigeno in ingresso pari a 1550 kg/h. Il forno e la caldaia per il recupero del calore sotto forma di vapore (WHB) sono progettati per avere un tempo di permanenza di circa 1.5 secondi e 0.5 secondi rispettivamente. Il WHB deve diminuire rapidamente la temperatura del reattore in modo da prevenire qualsiasi possibile effetto di ricombinazione e diminuire quindi la resa in syngas del processo. La Figura 3 mostra anche i confronti tra il vecchio e il nuovo processo da un punto di vista tecnico. In risultati in dettaglio sono riportati in [4]

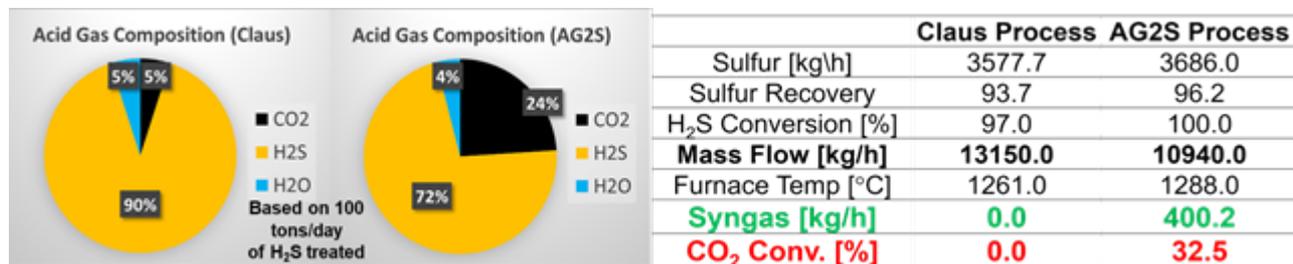


Figura 3 Confronto tra il processo tradizionale Claus e AG2S basato su 100 tonnellate/giorno di H₂S trattato

Il primo risultato importante è che la conversione di H₂S è pari al 100%. Un altro punto interessante è che la portata massiva complessiva è leggermente inferiore nel processo AG2S, nonostante il riciclo dei gas acidi. Infatti, il processo Claus lavora con un'enorme quantità di azoto, introdotto nella fornace con l'aria di combustione. Quindi, in accordo con



tutti questi aspetti sopra menzionati, l'impianto AG2S porta sicuramente miglioramenti dal punto di vista ambientale e tecnico. Inoltre, data la somiglianza nella progettazione delle apparecchiature fra i due processi (l'unica differenza sostanziale riguarda il preriscaldamento del gas acido), il processo AG2S potrebbe essere realizzato con un basso investimento economico nel caso in cui si decida di effettuare il revamping di un impianto Claus esistente.

In seguito, in base ai risultati ottenuti in precedenza, è stato realizzato uno studio di fattibilità economica per quanto riguarda il revamping di un processo Claus al nuovo processo AG2S. Ciò che è importante sottolineare è il fatto che alcune unità potrebbero essere riutilizzate passando dal tradizionale processo Claus a quello nuovo (ad esempio il reattore catalitico). I risultati sono stati ottenuti utilizzando le formule Gutrie-Navarrete [5] per valutare i CAPEX dell'impianto e ipotizzando che il prezzo del syngas sia una funzione del prezzo dell'idrogeno (i.e. circa 2 € / kg). Il costo di revamping è stato valutato in termini di diversi indici economici come Net Present Value (NPV), Internal Rate of Return (IRR) e Pay Back Period (PBP) (Figura 4).

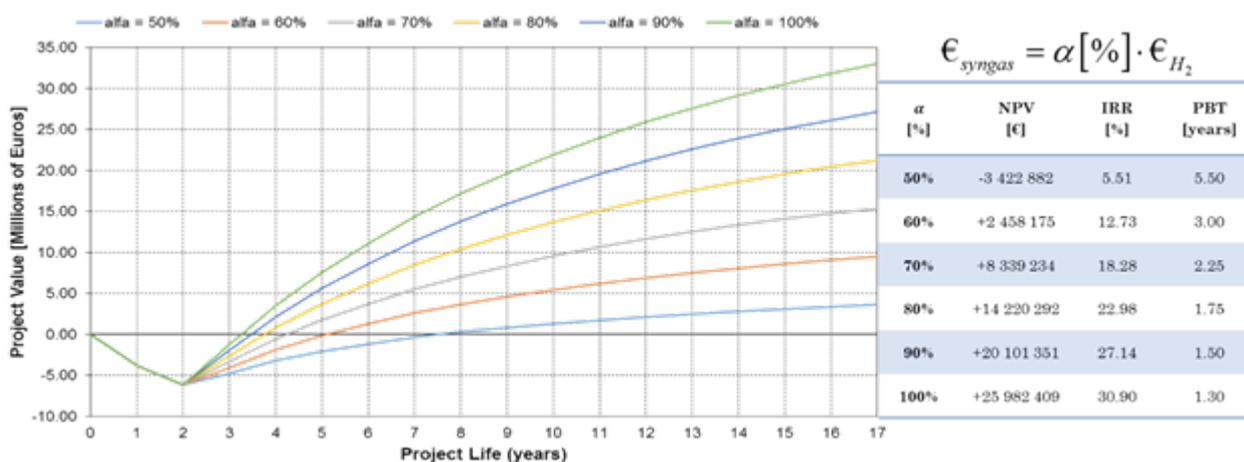


Figura 4 Valutazione Economica dell'impianto AG2S

3.3 Convalida del simulatore GASDS: cinetiche per la previsione delle emissioni di H₂S

Il carbone Sulcis è stato scelto come materia prima per la convalida del simulatore di gassificatori GASDS, a causa del suo contenuto rilevante di zolfo (circa 7%) e del suo possibile impatto in termini di riduzione di CO₂ di H₂S durante il processo di gassificazione. Nella Figura 5 sono riepilogate le principali condizioni operative del gassificatore. Le previsioni del modello sono ottenute assumendo 10 strati di reattore senza discretizzazione delle particelle. I risultati mostrano che la previsione della formazione di H₂S è ora molto ben prevista. La Figura 5 mostra anche brevemente i confronti tra i dati sperimentali e quelli simulati. Per ulteriori dettagli si rimanda al lavoro [6] svolto in cooperazione fra Sotacarbo e Politecnico di Milano

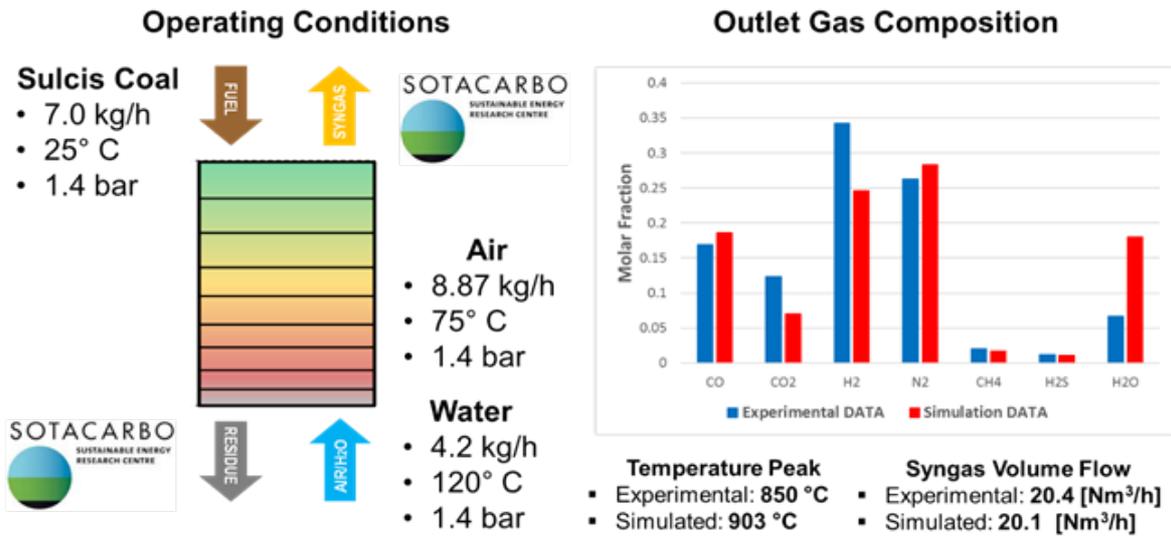


Figura 5 GASDS: Condizioni operative e risultati della convalida del modello

4 References

- [1] Karan, K., & Behie, L. A. (2004). CS₂ Formation in the Claus Reaction Furnace: A Kinetic Study of Methane– Sulfur and Methane– Hydrogen Sulfide Reactions. *Industrial & engineering chemistry research*, 43(13), 3304-3313.
- [2] Petherbridge, J. R., May, P. W., Shallcross, D. E., Harvey, J. N., Fuge, G. M., Rosser, K. N., & Ashfold, M. N. R. (2003). Simulation of H₂ C₂ S containing gas mixtures relevant to diamond chemical vapour deposition. *Diamond and related materials*, 12(12), 2178-2185.
- [3] Manenti, F., Papisidero, D., Frassoldati, A., Bozzano, G., Pierucci, S., & Ranzi, E. (2013). Multi-scale modeling of Claus thermal furnace and waste heat boiler using detailed kinetics. *Computers & Chemical Engineering*, 59, 219-225.
- [4] Bassani, A., Pirola, C., Bozzano, G., Ranzi, E., & Manenti, F. (2017). Technical Feasibility of AG2STM Process Revamping. In *Computer Aided Chemical Engineering (IN PRESS)*. Elsevier.
- [5] Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B., & Shaeiwitz, J. A. (2008). *Analysis, synthesis and design of chemical processes*. Pearson Education.
- [6] Bassani, A., Frau, C., Maggio, E., Pettinau, A., Calì, G., Ranzi, E., Manenti, F. (2017). Devolatilization of organo-sulfur compounds in coal gasification. *Chemical Engineering Transactions*, Volume 57, Pages 505-510

Flavio Manenti

Professor of Chemical Plants and Operations

POLITECNICO DI MILANO

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta"
Sustainable Process Engineering Research (SuPER) team
Piazza Leonardo da Vinci, 32, 20133 Milano, ITALY

TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERLIN

DBTA (Dynamic und Betrieb Technischer Anlagen) Faculty
Sekt. KWT 9, Strasse des 17.Juni, 135 - D-10623 Berlin, GERMANY

(Mobile) +39.338.5665817

(Phone) +39.(0)2.2399.3273; +49.(0)30.31423418

(Email) flavio.manenti@polimi.it(Web) <http://super.chem.polimi.it>(Industrial cluster) www.reinforce.polimi.it