



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, F. Poggi, E. Loria

Politecnico di Milano - CMIC Dept. "Giulio Natta"

SOTACARBO



SUSTAINABLE ENERGY
RESEARCH CENTRE

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

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2017

Progetto: *Tecnologie e metodologie low carbon e Edifici a energia quasi zero (nZEB) – CUP I12F17000070001*

Tema B: 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

Responsabile del Progetto: dott.ssa Franca Rita Picchia, ENEA

Task.1 – Test su impianto da banco per studiare il trattamento di gas di coda provenienti dalla desolfurazione del syngas da carbone e successivo sviluppo.

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

Responsabile scientifico ENEA: ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico SOTACARBO: ing. Enrico Maggio

Indice

| | |
|---|----|
| SOMMARIO..... | 4 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 5 |
| 2 L'UNITÀ SPERIMENTALE..... | 6 |
| 2.1 IL PROTOTIPO..... | 6 |
| 2.2 SISTEMA DI RISCALDAMENTO..... | 7 |
| 2.3 SISTEMA DI ALIMENTAZIONE GAS..... | 7 |
| 2.4 IMPIANTO DI RILEVAZIONE DELL'IDROGENO SOLFORATO..... | 8 |
| 2.5 SISTEMA DI ACQUISIZIONE E REGISTRAZIONE DELLE TEMPERATURE NEL REATTORE..... | 9 |
| 2.6 SISTEMA DI ANALISI GAS..... | 10 |
| 3 ATTIVITÀ SPERIMENTALE..... | 12 |
| 3.1 PROVE IN BIANCO..... | 12 |
| 3.1.1 <i>Verifica tenuta in pressione e corretto flusso</i> | 12 |
| 3.1.2 <i>Studio del profilo termico</i> | 12 |
| 3.2 PROCEDURA DI PROVA SPERIMENTALE..... | 12 |
| 3.2.1 <i>Fase di start</i> | 12 |
| 3.2.2 <i>Fase di purge</i> | 13 |
| 3.2.3 <i>Fase di riscaldamento</i> | 13 |
| 3.2.4 <i>Fase di run (al raggiungimento della T operativa) con uso H2S</i> | 13 |
| 3.2.5 <i>Fase di shut down (al raggiungimento del tempo di sperimentazione)</i> | 13 |
| 3.3 PIROLISI DI H2S..... | 13 |
| 3.3.1 <i>Alimentazione gas al reattore</i> | 13 |
| 3.3.2 <i>Run</i> | 14 |
| 3.4 PIROLISI DI CO2..... | 14 |
| 3.4.1 <i>Alimentazione gas al reattore</i> | 14 |
| 3.4.2 <i>Run</i> | 14 |
| 3.5 REAZIONE AG2S..... | 15 |
| 3.5.1 <i>Alimentazione gas al reattore</i> | 15 |
| 3.5.2 <i>Run</i> | 15 |
| 3.6 CAMPAGNA SPERIMENTALE..... | 16 |
| 4 RISULTATI SPERIMENTALI..... | 17 |
| 4.1 PROFILO TERMICO..... | 17 |
| 4.2 PIROLISI DI H2S..... | 17 |
| 4.3 PIROLISI DI CO2..... | 18 |
| 4.4 REAZIONE AG2S..... | 19 |
| 5 CONFRONTO TECNICO-ECONOMICO TT VS AG2S, STUDIO DI GRASSROOTS E REFURBISHING (POLIMI)..... | 21 |
| 6 PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE..... | 22 |
| 7 CONCLUSIONI..... | 23 |
| 8 BIBLIOGRAFIA..... | 24 |

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” uno studio di valutazione preliminare 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). Nello specifico, è stato effettuato un confronto tecnico-economico comparativo tra la tecnologia tradizionale per le Unità di Recupero dello Zolfo e la nuova tecnologia Acid Gas to Syngas, confronto strutturato per una taglia industriale di impianto, che permetterà lo scale-down sul pilota da predisporre presso Sotacarbo.

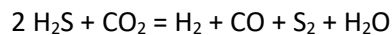
L’attività sperimentale, già in sviluppo nella precedente annualità presso il laboratorio appositamente installato presso il centro ricerche Sotacarbo, ha fornito una buona base di informazioni utili per l’upgrading dell’apparato sperimentale a nuovo prototipo in scala pilota. In particolare, in questa annualità sono stati condotti test sperimentali su pirolisi di H₂S e CO₂ in corrente di N₂ ad alta temperatura, e una prima serie di run sulla reazione AG₂S a temperatura e portata variabili.

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.

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 (AG2S™, Acid Gas to Syngas) sviluppata presso il Politecnico di Milano secondo la reazione di ossido-riduzione:



Gli studi preliminari di modellazione e sperimentazione svolti in collaborazione con Sotacarbo SpA 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.

L'interazione tra Politecnico di Milano e Centro Ricerche Sotacarbo è fortemente sinergica. L'attività sperimentale del Centro di Ricerca di Carbonia permette 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 e, quindi, di ottimizzarne la resa.

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'attività in sviluppo attualmente comporta l'implementazione di una simulazione dettagliata di processo per la stima del costo di investimento (CAPEX) e dei costi operativi (OPEX) volto al dimensionamento di un impianto di scala pilota e, nella fattispecie, di refurbishing dell'impianto IOSTO.

Grazie a tali strumenti, sarà possibile progettare in maniera affidabile le principali unità che intervengono nella tecnologia AG2S, permettendo di limitare al minimo i rischi costruttivi e operativi nelle fasi di commissioning e refurbishing, nonché di pubblicare a riviste internazionali gli avanzamenti tecnologici.

2 L'unità sperimentale

L'unità sperimentale, predisposta nella scorsa annualità, è un sistema a circuito aperto 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) ad alta resistenza agli attacchi acidi. Per garantire le adeguate condizioni termiche richieste dal processo, il reattore è collocato all'interno del forno tubolare Nabertherm, anche esso 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, anche esso proveniente da bombole. L'analisi dei gas in entrata e in uscita dal reattore è fatta attraverso il sistema analitico descritto nel successivo paragrafo 2.6.

Nella figura 2.1 è riportata una immagine fotografica dell'unità sperimentale.



Figura 2.1. Unità sperimentale.

2.1 Il prototipo

Il reattore, progettato secondo il modello ideale di Plug Flow reactor (PFR), 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.

In particolare le termocoppie sono state posizionate in maniera tale da registrare l'andamento termico del sistema reagente 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 2.2 è riportato lo schema CAD del prototipo.

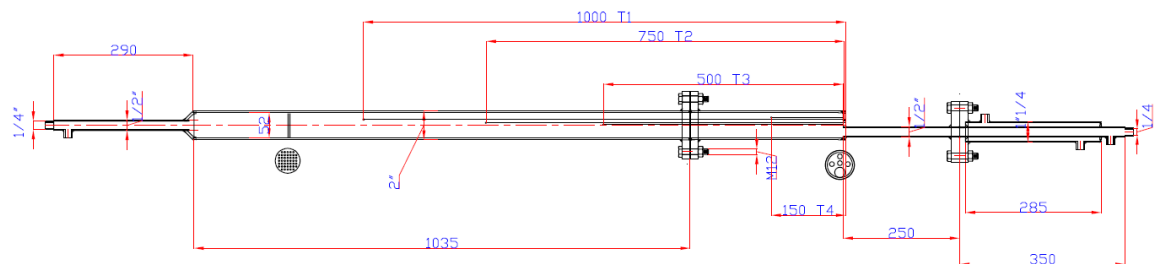


Figura 2.2. Schema CAD del prototipo.

2.2 Sistema di riscaldamento

Le condizioni termiche operative necessarie allo svolgimento della reazione sono garantite dalla presenza di un forno tubolare Nabertherm (in figura 2.3), una apparecchiatura da tavolo compatta con corpo in lamiera strutturale d'acciaio legato di tipo inossidabile e con una unità di controllo e regolazione integrata mediante un Controller B170. 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.

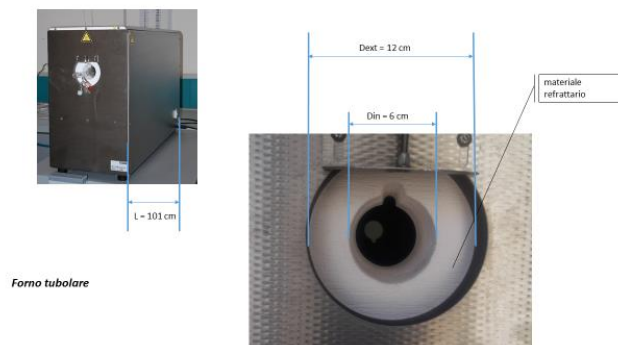


Figura 2.3. Fornace tubolare compatta da laboratorio (Nabertherm).

2.3 Sistema di alimentazione gas

L'impianto di alimentazione e distribuzione gas è composto da tre linee: miscela H₂S/N₂, CO₂, N₂ e allestito in modo da consentire l'invio di un flusso con una portata compresa tra 0 e 100 Ndm³/h.

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;
- miscele di H₂S/N₂, CO₂, N₂, 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 di valvola manuale di sezione e flussimetro dedicato, per la misura e controllo della quantità e della composizione di gas inviata.

L'alimentazione della miscela gassosa in ingresso al reattore è realizzata in inox AISI 316L D10, con valvola di intercetto posizionata nella parte finale, prima dell'entrata al reattore (figura 2.4).



Figura 2.4. Circuito di alimentazione gas: flussimetri e valvole di sezione.

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.

2.4 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 come accaduto nella precedente annualità, e per evitare che gli operatori siano esposti a rischi chimico da inalazione di gas tossico, è stato progettato e realizzato all'interno del box un sistema di rilevazione gas.

In particolare è presente un impianto di rilevazione di H₂S, costituito da una centralina a microprocessore e da un rilevatore di H₂S (vedi figura 2.5).

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.



Figura 2.5. Componenti del sistema di rilevazione H2S.

La centrale di rilevazione G-100 è costituita da un sistema a microprocessore che può gestire più rilevatori di gas tossici e esplosivi e che 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 fino a tre 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 e accesso protetto da una chiave meccanica. L'operatività sulla tastiera è consentita a livelli diversificati tramite password.

Sono predisposte anche segnalazioni di guasto dalla sezione di alimentazione e LED per la segnalazione di allarme.

Il rilevatore di gas modello SMART3G di marca Honeywell ha come elemento sensibile una cella elettrochimica. 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.

2.5 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 2.1 del presente capitolo. L'acquisizione e la registrazione dei dati termici di temperatura è effettuata tramite un datalogger portatile, modello Center 520 a quattro ingressi (vedi figura 2.6), a cui sono state collegate le quattro termocoppie. Il dispositivo rende possibile la visualizzazione a display (LCD) in continuo dei valori di temperatura.

Lo strumento è sviluppato per un funzionamento con termocoppie di tipo K, J, E, T e ha una potenzialità di acquisizione e registrazione pari a 16000 letture per canale, con una velocità di campionatura pari a di 2 letture/s e risoluzione 0,1 °C sino a 600°C, 1°C per valori maggiori di 600 °C.

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 2.6).

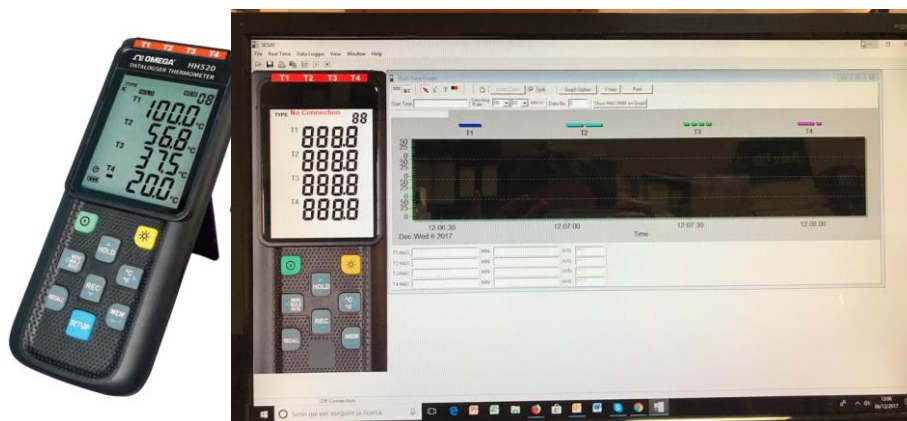


Figure 2.6. Datalogger e software di gestione dati termici.

2.6 Sistema di analisi gas

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

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:
 - ✓ CO₂: 0-45% in volume;
 - ✓ CH₄: 0-5% in volume;
 - ✓ 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 2.7) 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 2.7. Sistema di analisi ABB.

3 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 la corretta tenuta del sistema;
- 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 variabile nell'intervallo 350-900 °C,
- di pirolisi di CO₂, con invio di CO₂ pura e in miscela in condizioni di P costante e T variabile nell'intervallo Tamb -950°C,
- di reazione AG₂S, con invio di miscela costituita da H₂S/N₂ e CO₂, in diversa concentrazione, in condizioni di P costante e T variabile nell'intervallo Tamb – 1010 °C.

Le procedure, i dettagli dei diversi run e i risultati della campagna sperimentale sono di seguito riportati.

3.1 Prove in bianco

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

3.1.1 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 desiderata 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.

3.1.2 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.

3.2 Procedura di prova sperimentale

La tipica procedura di prova sperimentale richiede l'esecuzione dei seguenti step:

3.2.1 Fase di start

- check sistema di alimentazione gas:
 - verifica disponibilità gas;
 - verifica valvole manuali del circuito in posizione CHIUSA;
 - verifica connessione condotti di adduzione e uscita gas al reattore;

- verifica connessione prese di campionamento al reattore;
- verifica connessione prese di campionamento al sistema ABB;
- alimentazione elettrica al sistema;
- collegamento terminali termocoppie al datalogger per la registrazione del profilo termico
- accensione forno in modalità stand by;
- verifica dello stato del sistema:
 - verifica corretto funzionamento del sistema di rilevazione gas tossici;
 - verifica corretta misura e funzionamento (uno dei due?) datalogger di temperatura;

3.2.2 Fase di purge

- apertura valvola su bombola di N₂, apertura valvola di alimentazione quadro di 1° stadio, regolazione manometro 1,05 bar, apertura valvola su linea N₂, regolazione flussimetro 80 Ndm³/h e apertura valvola linea alimentazione gas a reattore;
- flussaggio per 30 minuti;
- chiusura valvola linea alimentazione gas a reattore;

3.2.3 Fase di riscaldamento

- impostazione T operativa (°C);
- impostazione tempo di riscaldamento (hh.mm);
- impostazione tempo di mantenimento della T operativa (hh.mm);
- N₂: regolazione manometro 1,05 bar, apertura valvola su linea N₂, regolazione flussimetro 80 Ndm³/h e apertura valvola linea alimentazione gas a reattore;
- start fase di riscaldamento mediante pulsante su forno;
- start registrazione datalogger di temperatura

3.2.4 Fase di run (al raggiungimento della T operativa) con uso H₂S

- *invio alimentazione gas al reattore (vedi paragrafi 3.4.1 e 3.5.1)*
- inizio fase di analisi gas

3.2.5 Fase di shut down (al raggiungimento del tempo di sperimentazione)

- fine fase di analisi gas;
- chiusura valvola su bombola di H₂S/N₂, chiusura valvola di alimentazione quadro di 1° stadio, regolazione manometro (P zero), chiusura valvola su linea H₂S/N₂, chiusura valvola flussimetro, chiusura valvola linea alimentazione gas a reattore;
- N₂: regolazione manometro 1,05 bar, apertura valvola su linea N₂, regolazione flussimetro 80 Ndm³/h e apertura valvola linea alimentazione gas a reattore;
- flussaggio in N₂ per 3 ore;
- stop forno;
- stop registrazione datalogger;
- chiusura valvola su bombola di N₂, chiusura valvola di alimentazione quadro di 1° stadio, regolazione manometro (P zero), chiusura valvola su linea N₂, chiusura valvola flussimetro, chiusura valvola linea alimentazione gas a reattore;
- spegnimento forno;
- disalimentazione elettrica del sistema.

3.3 Pirolisi di H₂S

3.3.1 Alimentazione gas al reattore

I test sperimentali sullo studio della pirolisi di H₂S sono stati svolti secondo la procedura riportata al paragrafo 3.2 utilizzando durante la *fase di run* il seguente step operativo:

- N₂: regolazione manometro 5 bar, chiusura valvola su linea N₂, chiusura valvola flussimetro, chiusura valvola linea alimentazione gas a reattore;

- apertura valvola su bombola di H₂S/N₂, apertura valvola di alimentazione quadro di 1° stadio, regolazione manometro (P operativa), apertura valvola su linea N₂, regolazione flussimetro al valore operativo (in Ndm³/h) e apertura valvola linea alimentazione gas a reattore;

In particolare la prima istruzione è necessaria al corretto funzionamento della procedura di bonifica in caso di attivazione di allarme per presenza gas H₂S a valori pericolosi per gli operatori.

In questa fase l'attenzione si 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.

3.3.2 Run

Lo studio sulla pirolisi dell'H₂S a temperatura variabile è stato effettuato nelle seguenti condizioni operative:

- Temperatura variabile 350 – 900 °C;
- Pressione costante 2 bar;
- Portata gas costante 80-100 Ndm³/h;
- Composizione gas alimentazione costante (H₂S 1,5%vol in N₂).

La pressione di 2 bar è stata scelta per sopperire a problemi di alimentazione all'analizzatore gas.

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

Il comportamento della specie H₂S viene studiato al variare della temperatura nell'intervallo suddetto, con portata fissa.

Ogni test è stato ripetuto 2 volte per garantire la ripetibilità del dato.

3.4 Pirolisi di CO₂

3.4.1 Alimentazione gas al reattore

I test sperimentali sullo studio della pirolisi di H₂S sono stati svolti secondo la procedura riportata al paragrafo 3.2 utilizzando durante la *fase di run* il seguente step operativo:

- apertura valvola su bombola di CO₂, apertura valvola di alimentazione quadro di 1° stadio, regolazione manometro (P operativa), apertura valvola su linea CO₂, regolazione flussimetro al valore operativo (in Ndm³/h) e apertura valvola linea alimentazione gas a reattore;

In questa fase l'attenzione si è concentrata sul comportamento del sistema reagente costituito dalla sola specie in studio, rimandando ad una seconda fase la valutazione circa le possibili influenze di altre specie (es. altri contaminanti o vapore d'acqua) sul processo.

3.4.2 Run

Lo studio sulla pirolisi della CO₂ a temperatura variabile è stato effettuato nelle seguenti condizioni operative:

- Temperatura variabile Tamb – 950 °C;
- Pressione costante 2 bar;
- Portata gas costante 120-150 Ndm³/h;
- Composizione gas alimentazione costante (CO₂ 40 – 30 %vol in N₂).

Anche in questo caso la pressione di 2 bar è stata scelta per sopperire a problemi di alimentazione all'analizzatore gas. Unitamente, a ciò, per poter avere risultati di analisi gas attendibili (il range di lettura dell'analizzatore ABB non prevede una composizione di CO₂ con diluizione inferiore a 45 %), si è lavorato con composizioni di miscela nell'intervallo compreso tra 40 e 30 % in vol, come precedentemente indicato.

Il comportamento della specie CO₂ viene studiato al variare della temperatura nell'intervallo su indicato, con portata fissa.

Ogni test è stato ripetuto 2 volte per garantire la ripetibilità del dato.

3.5 Reazione AG2S

3.5.1 Alimentazione gas al reattore

I test sperimentali sullo studio della pirolisi di H₂S sono stati svolti secondo la procedura riportata al paragrafo 3.2 utilizzando durante la *fase di run* il seguente step operativo:

- N₂: regolazione manometro 5 bar, chiusura valvola su linea N₂, chiusura valvola flussimetro, chiusura valvola linea alimentazione gas a reattore;
- apertura valvola su bombola di H₂S/N₂, apertura valvola di alimentazione quadro di 1° stadio, regolazione manometro (P operativa), apertura valvola su linea N₂, regolazione flussimetro al valore operativo (in Ndm³/h);
- apertura valvola su bombola di CO₂, apertura valvola di alimentazione quadro di 1° stadio, regolazione manometro (P operativa), apertura valvola su linea CO₂, regolazione flussimetro al valore operativo (in Ndm³/h);
- apertura valvola linea alimentazione gas a reattore.

Anche in questo caso la prima istruzione è necessaria al corretto funzionamento della procedura di bonifica in caso di attivazione di allarme per presenza gas H₂S a valori pericolosi per gli operatori.

In questa fase l'attenzione si è concentrata sul comportamento del sistema reagente nella sua totalità di specie previste dalla tecnologia AG2S.

3.5.2 Run

Lo studio sulla reazione AG2S è stato effettuato nelle seguenti condizioni operative:

- Temperatura variabile Tamb – 1010 °C;
- Pressione costante 2 bar;
- Portata gas costante 160-180 Ndm³/h;
- Composizione gas alimentazione costante (H₂S 0,94 – CO₂ 37,5 %vol in N₂ e H₂S 0,83 – CO₂ 44 %vol in N₂).

La pressione di 2 bar è stata scelta per sopperire a problemi di alimentazione all'analizzatore gas.

Il comportamento delle specie viene studiato al variare della temperatura nell'intervallo suddetto, con portata fissa.

Ogni test è stato ripetuto 2 volte per garantire la ripetibilità del dato.

3.6 Campagna sperimentale

Complessivamente sono stati eseguiti circa 20 test sperimentali, di cui 6 hanno dato risultati indicativi sullo studio eseguito. Di questi si riporta un riepilogo nella seguente tabella 3.1.

Tabella 3.1. Riepilogo test sperimentali

| CONDIZIONI OPERATIVE | | CORRENTE INGRESSO | |
|----------------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------|
| Pirolisi H2S | | | |
| <i>RUN 1</i> | | | |
| Temperatura [°C] | 600 - 800 | Portata [Ndm ³ /h] | 100 |
| Pressione [bar] | 2 | Composizione [%vol] | H2S 1,5 % in N2 |
| <i>RUN 2</i> | | | |
| Temperatura [°C] | 350 - 900 | Portata [Ndm ³ /h] | 100 |
| Pressione [bar] | 2 | Composizione [%vol] | H2S 0,75 % in N2 |
| Pirolisi CO2 | | | |
| <i>RUN 3</i> | | | |
| Temperatura [°C] | T amb – 950 °C | Portata [Ndm ³ /h] | 120 |
| Pressione [bar] | 2 | Composizione [%vol] | CO2 40% in N2 |
| <i>RUN 4</i> | | | |
| Temperatura [°C] | T amb – 950 °C | Portata [Ndm ³ /h] | 150 |
| Pressione [bar] | 2 | Composizione [%vol] | CO2 30% in N2 |
| AG2S | | | |
| <i>RUN 5</i> | | | |
| Temperatura [°C] | T amb – 1000 °C | Portata [Ndm ³ /h] | 160 |
| Pressione [bar] | 2 | Composizione [%vol] | H2S 0,94; CO2 37,5 in N2 |
| <i>RUN 6</i> | | | |
| Temperatura [°C] | T amb – 1000 °C | Portata [Ndm ³ /h] | 180 |
| Pressione [bar] | 2 | Composizione [%vol] | H2S 0,83; CO2 44 in N2 |

4 Risultati sperimentali

4.1 Profilo termico

Per ciò che riguarda lo studio del profilo termico nel reattore, un andamento tipico delle temperature è riportato in figura 3.1, dove si può evincere lo scostamento tra la temperatura di set point (Tsp) impostata e l'effettiva temperatura misurata dalle termocoppie alloggiate nell'interno. Un risultato importante raggiunto tramite questo studio è che il tratto di reattore compreso tra la posizione delle termocoppie T1 e T2 può considerarsi isoterma.

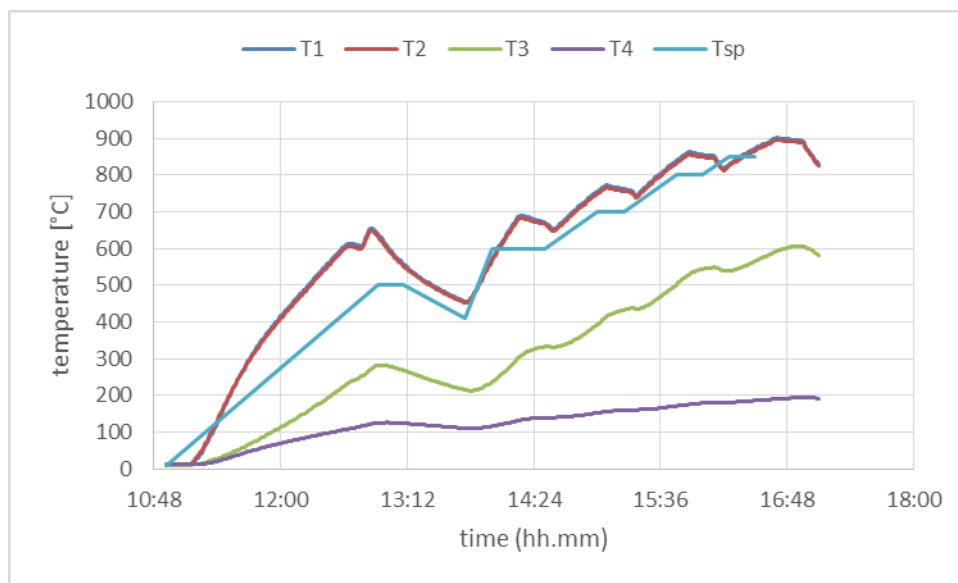


Figura 3.1. Risultati rappresentativi della prova termica.

4.2 Pirolisi di H₂S

La campagna sperimentale sullo studio della pirolisi dell'H₂S al variare della temperatura, condotta quest'anno su reattore a P costante pari a 2 bar, ha confermato i risultati avuti nella precedente annualità (reattore isobaro a P ambiente).

Una serie di dati ottenuti in termini di H₂ prodotto a partire dalle condizioni riportate nella tabella 3.1 è mostrata in figura 3.2 a titolo di esempio e rappresentativa delle condizioni di run 1 (vedi tabella 3.1).

Come si evince, durante le prove sperimentali si è avuta una conversione pressochè totale della corrente H₂S già a temperature inferiori a 700 °C, contro conversioni di 0,8 a temperature superiori (1100 °C) come riportato nei lavori di letteratura su reattori fluidodinamicamente simili (Hawboldt et al., 2000).

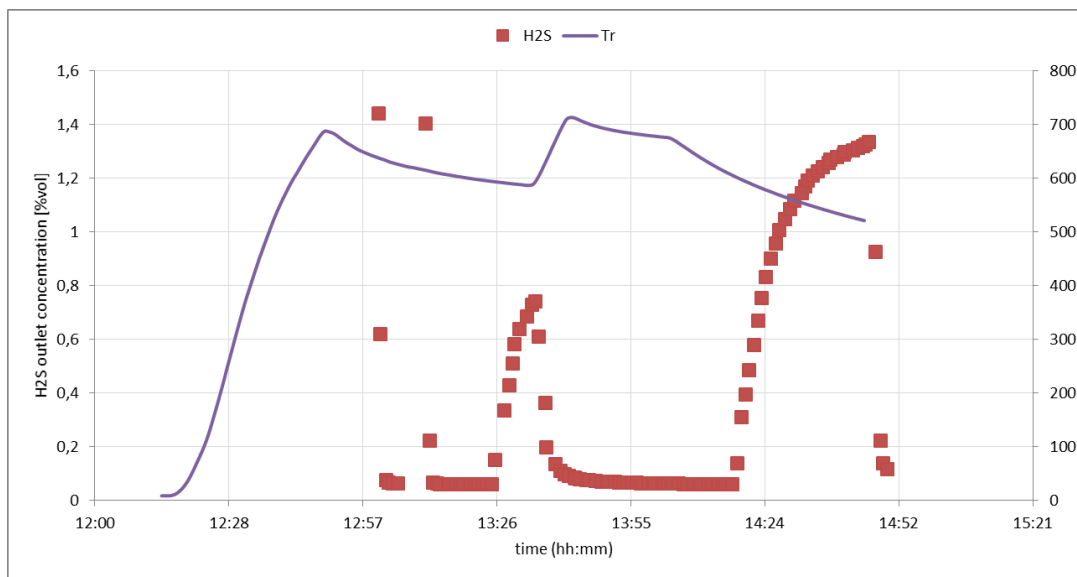


Figura 4.1. H2S prodotto (%vol) vs. temperatura (°C): prova sperimentale di pirolisi di H2S (run 1).

4.3 Pirolisi di CO2

La campagna sperimentale sulla reazione di pirolisi della CO2 nell'intervallo $T_{amb} - 1000\text{ °C}$ ha mostrato che il delta tra la composizione del flusso gassoso in entrata e in uscita dal reattore dipendono più che altro da un errore strumentale sommato ovviamente ai tempi di ritardo dovuto ai tempi di percorrenza del gas all'interno del reattore, e non si assiste a nessuna reazione di scissione della molecola iniziale.

Ciò è stato riscontrato per diversi flussi di CO2 a diverse concentrazione e in tutto il range termico considerato.

A titolo di esempio è riportato in figura 4.2 un grafico sull'andamento dei flussi di gas in ingresso e in uscita con al variare della temperatura per diverse diluizioni della CO2 in corrente di azoto (un ibrido delle condizioni di cui ai run 3 e 4 della tabella 3.1), propedeutico alle prove poi eseguite in condizioni di flusso e concentrazione fissata.

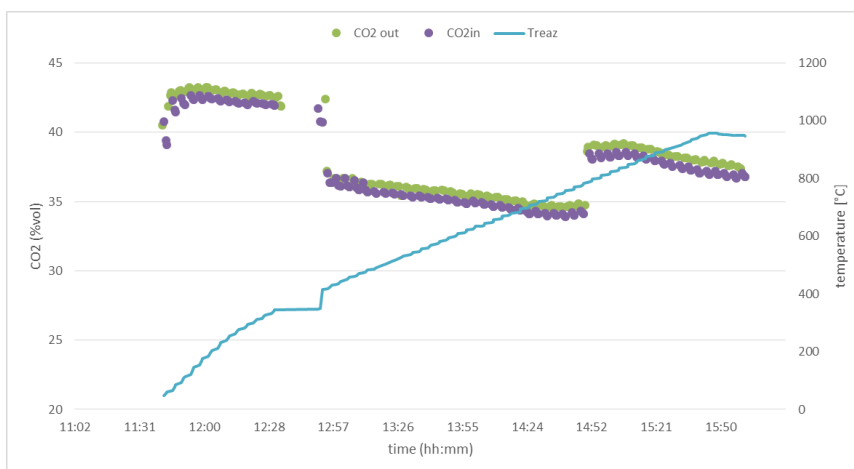


Figura 4.2. CO2 prodotto (%vol) vs. temperatura (°C): prova sperimentale di pirolisi di CO2.

4.4 Reazione AG2S

La sperimentazione sulla reazione alla base della tecnologia AG2S è stata svolta con P costante (2 bar) con diversi flussi di gas in ingresso. Dai run effettuati si può notare, nell'intervallo termico 900-1025 °C indagato, che vi è, col crescere della temperatura, un grado di avanzamento della reazione rilevabile ma poco significativo. Tutto ciò è apprezzabile dall'osservazione dell'andamento dei prodotti di reazione riportati in fig. 4.3, dove si nota la deplezione della CO₂ a favore di una crescita della composizione in CO, come anche una deplezione (sebbene poco visualizzabile) dell'H₂S che è sintomo inequivocabile della formazione di H₂, al momento non misurabile dallo strumento.

In particolare si apprezza una conversione di ca. il 20% in termini di CO₂ a favore della formazione di CO.

I dati di conversione dell'H₂S in H₂ possono essere meglio visualizzati in fig. 4.4, dove si può notare chiaramente che la conversione dell'H₂S è elevata nel campo di temperatura riportato e varia nell'intervallo 60 – 91 %. Ciò che ancora rimane da spiegare è l'andamento variabile con la temperatura della conversione, che sembra diminuire dal 90 % ca. al 60 % ca per poi riportarsi ad un valore di plateau alla T pari a ca. 1000 °C, con un valore comunque ridotto rispetto a quello registrato e non atteso rispetto ai dati di modellazione (Bassani et al., 2016), che vedono la conversione crescere al crescere della temperatura. Questo andamento periodico, peraltro riscontrato in tutti i run AG2S realizzati, già era visualizzabile dai dati di pirolisi di H₂S.

I dati finora ottenuti incoraggiano fortemente all'approfondimento dello studio finora condotto.

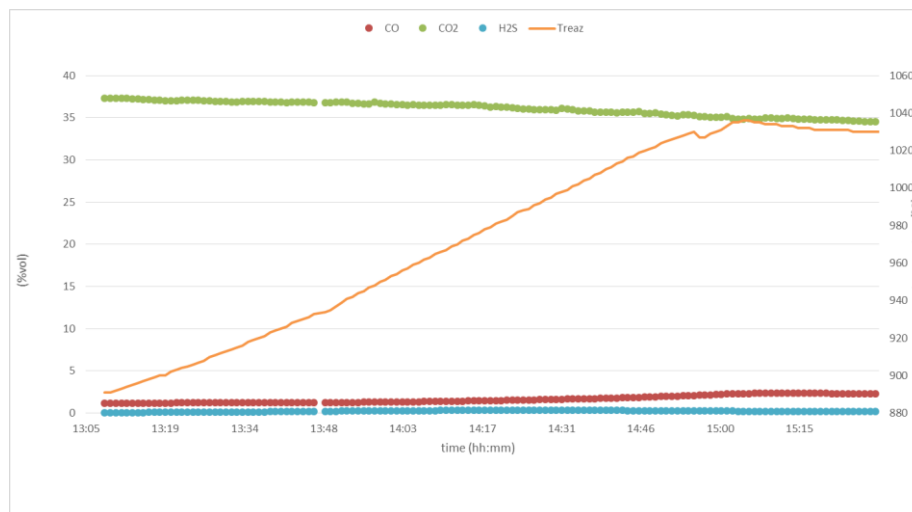


Figura 4.3. Prodotti di reazione (%vol) vs. temperatura (°C): prova AG2S (run 6).

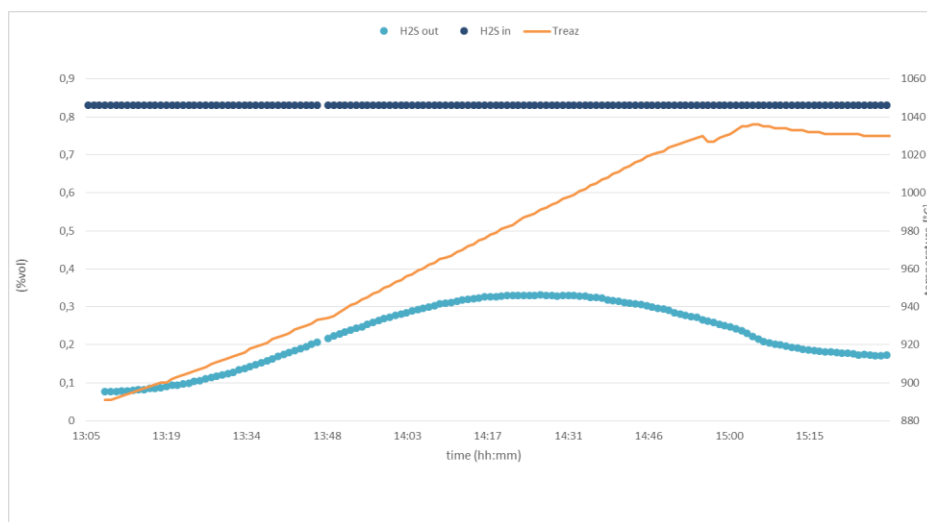


Figura 4.4. Particolare: H2S (%vol) vs. temperatura (°C): prova AG2S (run 6).

5 Confronto tecnico-economico TT vs AG2S, studio di Grassroots e Refurbishing (POLIMI)

L'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.

L'attività svolta si è concentrata sul confronto tecno-economico comparativo tra la tecnologia tradizionale (Traditional Technology, TT) per le unità di recupero zolfo e la nuova tecnologia AG2S. Inoltre, al fine di istruire le attività di revamping per l'impianto IOSTO, entrambi gli studi di Grassroots e Refurbishing sono stati effettuati e risultano parte del confronto.

Il confronto è stato strutturato per una taglia industriale d'impianto. Tale studio permetterà di dimensionare in una seconda fase al meglio il pilota AG2S da predisporre presso Sotacarbo.

In particolare sono state svolte le seguenti attività:

- Bilanci di massa ed energia per un progetto Grassroots di TT e di AG2S;
- Bilanci di massa ed energia per un progetto di Refurbishing.

Per il caso specifico di questo primo confronto tecno-economico è stato scelto un tipico impianto di raffineria con necessità di recuperare l'idrogeno dalla corrente ricca in H₂S. La tecnologia selezionata è quella di Tecnimont-KT.

La tecnologia AG2S risulta economicamente più appetibile della tecnologia tradizionale sia in termini di CapEx che di OpEx per impianti chiavi in mano (vedi fig. 4.1). Il Refurbishing, invece, è decisamente più sensibile agli aspetti di ottimizzazione non ancora implementati.

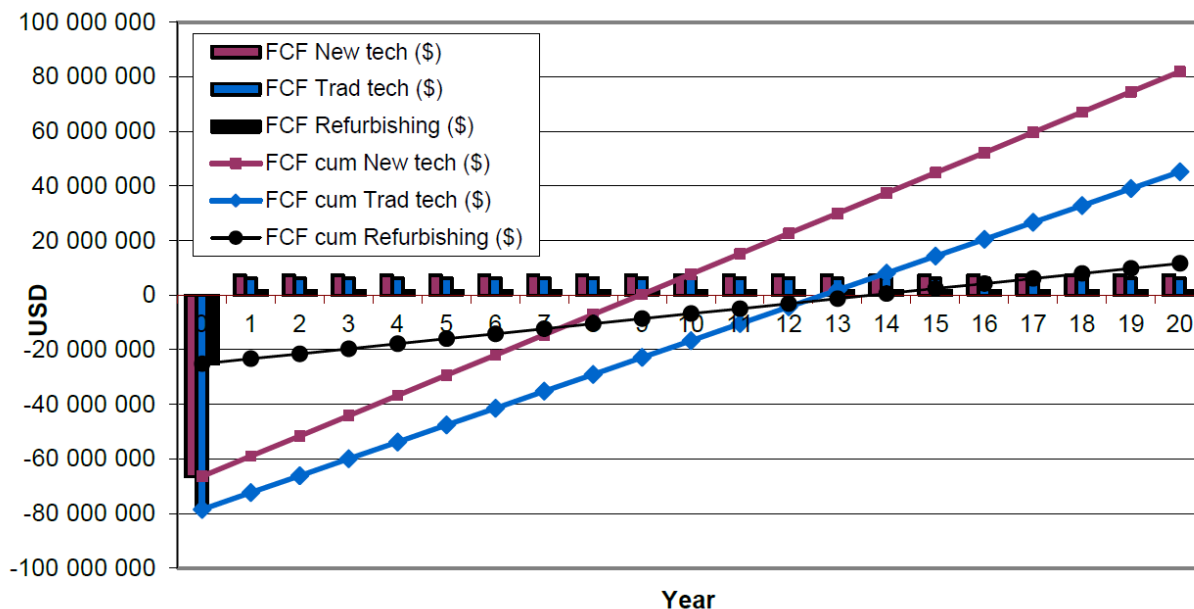


Figura 4.1. Flussi di cassa netti e cumulativi su base annuale.

Le principali attività di sviluppo a seguire riguarderanno:

- L'analisi dettagliata del processo IOSTO con scale-down di simulazione a partire dal deliverable della presente attività;
- L'ottimizzazione CapEx/OpEx del Refurbishing dell'impianto IOSTO.

6 Pubblicazioni scientifiche

Nell'ambito della collaborazione Sotacarbo – POLIMI di questa annualità PAR, sono state effettuati i seguenti lavori:

- Andrea Bassani, Giulia Bozzano, Carlo Pirola, Caterina Frau, Alberto Pettinau, Enrico Maggio, Eliseo Ranzi, Flavio Manenti, *Sulfur Rich Coal Gasification and Low Impact Methanol Production*, Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environmental Systems, Volume 6, Issue 1, Pages 210-226, 2018
- Dell'Angelo, A. Bassani, C. Frau, A. Pettinau, E. Maggio, G. Spigno, F. Manenti, *Grassroots and refurbishing techno-economic assessment of AG2S™ technology for CO2 mitigation in traditional refineries*, Journal of Cleaner Production, to be subm. in 2018. (*in press*)

7 Conclusioni

I gas di coda provenienti dalla rigenerazione dei solventi utilizzati per la desolfurazione 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.

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 2017 dal Sotacarbo in collaborazione con il Politecnico di Milano. L'interazione è stata fortemente sinergica e, durante tutto il triennio trascorso, ha permesso di approfondire la comprensione del sistema reagente e migliorarne l'approccio modellistico al fine di convalidare i risultati teorici ottenuti finora sulla nuova tecnologia di ossido-riduzione delle emissioni (H₂S e CO₂) e loro conversione a gas di sintesi.

In particolare, l'attività sperimentale eseguita durante la presente annualità sul reattore bench scale del laboratorio realizzato presso Sotacarbo, ha permesso di ottenere risultati molto incoraggianti che spingono all'approfondimento dello studio finora condotto in quanto mostrano la possibile applicazione della tecnologia AG2S e propendono verso il passaggio di scala del sistema di reazione.

L'attività svolta dal Politecnico ha permesso di effettuare uno studio di fattibilità tecnica e economica del processo per la produzione di gas di sintesi con riferimento ad una scala tecnologica paragonabile a quella industriale. In particolare è stato eseguito un confronto tecno-economico comparativo tra la tecnologia tradizionale (Traditional Technology, TT) per le unità di recupero zolfo e la nuova tecnologia AG2S e, al fine di istruire le attività di revamping per l'impianto IOSTO, sono stati effettuati studi di Grassroots e Refurbishing che risultano parte del confronto. I risultati ottenuti hanno evidenziato che la tecnologia AG2S risulta economicamente più appetibile della tecnologia tradizionale sia in termini di CapEx che di OpEx per impianti chiavi in mano. Il Refurbishing, invece, è decisamente più sensibile agli aspetti di ottimizzazione non ancora implementati.

8 Bibliografia

- 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.
- Bassani, A., Pirola, C., Maggio, E., Pettinau, A., Frau, C., Bozzano, G., Pierucci, S., Ranzi, E., Manenti, F. (2016). Acid Gas to Syngas (AG2S™) technology applied to solid fuel gasification: cutting H₂S and CO₂ emissions by improving syngas production. *Applied Energy*. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.040> .