



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Sperimentazione di sistemi di lavaggio con liquidi e solventi di diversa natura

C. Frau, A. Pettinau



SPERIMENTAZIONE DI SISTEMI DI LAVAGGIO CON LIQUIDI E SOLVENTI DI DIVERSA NATURA

Caterina Frau, Alberto Pettinau

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Tecnologie di gassificazione del carbone con cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

**PIATTAFORMA PILOTA
PER LA PRODUZIONE E IL TRATTAMENTO DEL SYNGAS DA CARBONE**

PROGETTO DI RICERCA CERSE 2[^] ANNUALITA'

**OR 2: SPERIMENTAZIONE E OTTIMIZZAZIONE DEI SISTEMI DI PULIZIA A
FREDDO DEL SYNGAS**

RELAZIONE TECNICA

**SPERIMENTAZIONE DI SISTEMI DI LAVAGGIO CON LIQUIDI
E SOLVENTI DI DIVERSA NATURA**

 SOTACARBO <small>SOCIETÀ TECNOLOGIE AVANZATE CARBONE S.P.A.</small>		PROGETTO DI RICERCA CERSE 2
Rev.	Data	Caterina Frau, Alberto Pettinau
	30.09.2010	

Premessa

Il presente documento è riferito alle attività indicate nell'allegato tecnico all'Accordo di collaborazione tra ENEA e Sotacarbo "Tecnologie innovative che consentono la riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone".

In particolare, per il raggiungimento dell'obiettivo "OR2 – Sperimentazione e ottimizzazione di sistemi di pulizia e trattamento a freddo del syngas", è prevista l'esecuzione di una serie di attività sperimentali per analizzare le prestazioni del processo di lavaggio, desolforazione e separazione delle polveri e tar presenti nel syngas proveniente dall'unità di gassificazione del carbone. I test sperimentali sono stati eseguiti nell'impianto pilota della piattaforma Sotacarbo, utilizzando un processo di gassificazione in letto fisso up-draft.

Le attività descritte nel presente rapporto sono state realizzate sino al 30 settembre 2010. La rendicontazione economica di tali attività è contenuta nel documento economico relativo all'obiettivo OR2.

Indice

Premessa	2
1. Introduzione	4
2. Configurazione impiantistica	5
2.1 Gassificazione e trattamento del syngas	5
2.2 Sezione di lavaggio del syngas	8
2.3 Sezione di desolforazione a freddo del syngas	9
2.4 Sistema di campionamento e analisi	11
3. Obiettivi della sperimentazione	12
4. Organizzazione della campagna sperimentale	13
4.1 Programmazione e obiettivi delle singole prove	13
4.2 Combustibile impiegato	14
4.3 Caratteristiche del syngas in ingresso ai sistemi di trattamento a freddo del syngas	15
5. Prestazioni generali dei sistemi di trattamento a freddo del syngas	17
6. Prestazioni del processo al variare della composizione del solvente	19
7. Conclusioni	24
8. Riferimenti	26

Sperimentazione dei sistemi di lavaggio del syngas con solventi liquidi di diversa natura

1. Introduzione

Nell'ambito delle attività di ricerca per lo sviluppo di un processo di gassificazione del carbone e trattamento del syngas per una produzione di idrogeno ed energia elettrica a emissioni estremamente ridotte di agenti inquinanti e di anidride carbonica, Sotacarbo ha recentemente sviluppato una piattaforma pilota (figura 1.1) comprendente due impianti di gassificazione in letto fisso up-draft (tecnologia Wellman-Galusha) e una linea per la depurazione e lo sfruttamento energetico del syngas.



Figura 1.1. La piattaforma pilota Sotacarbo.

In particolare, le sperimentazioni di cui è oggetto il presente documento sono state effettuate nell'impianto pilota della piattaforma.

2. Configurazione impiantistica

L'impianto pilota, oltre alla sezione di gassificazione (descritta più nel dettaglio nel documento "Sperimentazione in continuo dei processi di gassificazione"), comprende due differenti linee di trattamento del syngas, dedicate una alla produzione di energia elettrica e una al trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno.

Una descrizione delle linee di trattamento è data più nel dettaglio nel paragrafo 2.2 "Sezione di lavaggio del syngas" e nel successivo 2.3 "Sezione di desolforazione a freddo del syngas" del presente capitolo.

2.1 GASSIFICAZIONE E TRATTAMENTO DEL SYNGAS

Con riferimento alla figura 2.1, il syngas è prodotto in un gassificatore pilota in letto fisso up-draft (di tecnologia Wellman-Galusha, opportunamente semplificata per adattarla alla taglia), descritto più dettagliatamente nel documento "Sperimentazione in continuo dei processi di gassificazione" (A. Pettinau, C. Frau, F. Ferrara, 2010), sviluppato nell'ambito del presente progetto di ricerca.

Il syngas prodotto viene successivamente inviato a una unità compatta che è composta da tre differenti colonne: una torre di lavaggio (scrubber) per il raffreddamento del syngas e la prima rimozione di polveri e tar; un primo stadio di desolforazione a freddo (necessario per il funzionamento con carboni ad alto tenore di zolfo), utilizzando una soluzione acquosa di soda; un precipitatore elettrostatico (ESP) per la rimozione delle polveri e del tar residui.

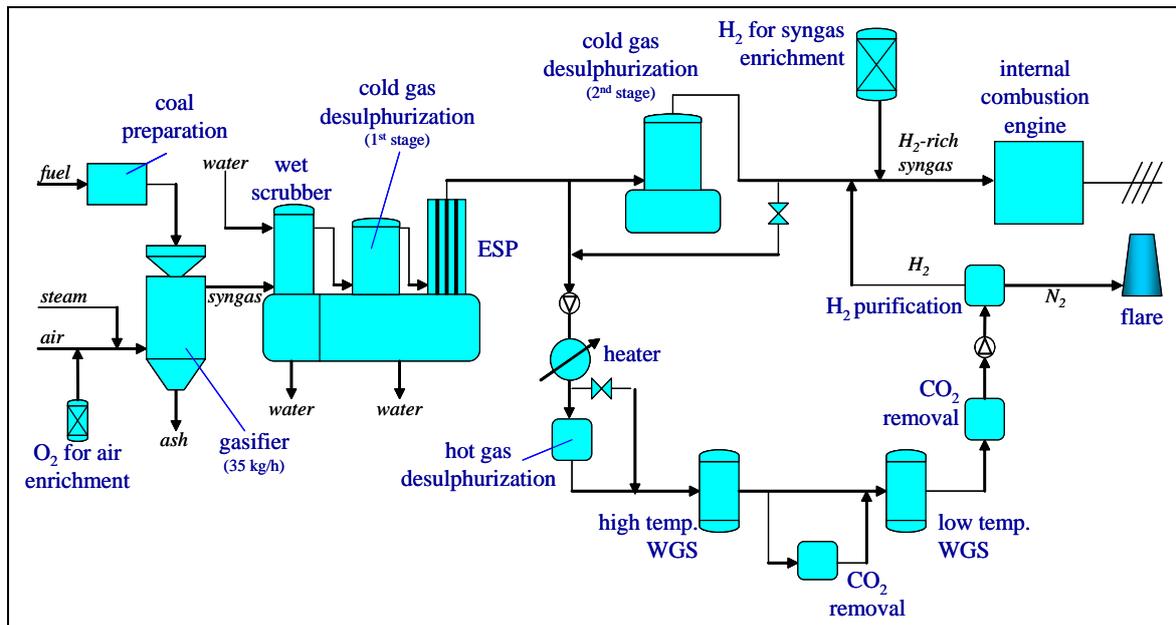


Figura 2.1. Schema di flusso semplificato dell'impianto pilota.

A valle del precipitatore elettrostatico, nelle condizioni nominali di funzionamento, il syngas può essere inviato completamente al secondo stadio di desolforazione a freddo, utilizzando una miscela di soda e ipoclorito di sodio in soluzione acquosa e, successivamente, a un motore a combustione interna da circa 24 kW (elettrici) per la produzione di energia elettrica.

Una porzione del syngas prodotto, pari a circa 20 Nm³/h, può essere inviata, in alternativa, alla linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno. In tale linea il gas è riscaldato (fino a circa 350-400 °C) e inviato a un sistema di desolforazione a caldo, seguito da un sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO₂, e dall'unità di purificazione dell'idrogeno. In particolare, l'unità di desolforazione a caldo comprende due reattori, in configurazione lead-leg, riempiti con un sorbente a base di ossido di zinco, che consentono una rimozione accurata (fino a 1 ppm) dei composti dello zolfo presenti nel syngas. L'unità di CO-shift e assorbimento della CO₂ consente l'arricchimento in idrogeno del syngas, idrogeno che viene successivamente purificato in una unità PSA (pressure swing adsorption) fino a una purezza dell'ordine del 97%, come è risultato dalla prima campagna sperimentale sull'impianto (A. Pettinau et al., 2009). Tale purezza, pur essendo significativamente inferiore all'attuale stato dell'arte della tecnologia PSA (P. Chiesa et al., 2005), è pienamente in linea con il possibile utilizzo dell'idrogeno prodotto per l'arricchimento del syngas da inviare al motore a combustione interna.

La taglia della linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno, sebbene sia molto inferiore rispetto alle taglie degli impianti commerciali, è stata assunta tale in quanto garantisce un buon compromesso tra i ridotti costi di sperimentazione e l'accuratezza dei risultati, utilizzabili per un futuro scale-up dell'impianto (C. Amorino et al., 2007).

Una descrizione delle singole sezioni impiantistiche per la produzione di idrogeno ed energia elettrica è presentata nel documento "Sperimentazione di processi di gassificazione con produzione di energia elettrica e idrogeno" (A. Pettinau, C. Frau, F. Ferrara, 2010), sviluppato nell'ambito del presente progetto di ricerca.

2.2 SEZIONE DI LAVAGGIO DEL SYNGAS

Il syngas proveniente dal gassificatore è inviato a un sistema integrato (figura 2.2) che comprende tre componenti: uno scrubber per il raffreddamento e una prima rimozione di polveri e tar, un primo stadio di desolforazione a freddo e un precipitatore elettrostatico per una rimozione delle polveri e del tar residui.



Figura 2.2. Sistema di lavaggio del syngas.

All'interno dello scrubber il syngas viene sottoposto a un lavaggio con acqua: al fine di coprire tutta la sezione di passaggio con lo spruzzo, e per garantire quindi un efficace contatto con il gas, sono presenti quattro ugelli a cono pieno a 120°. Questo trattamento comporta un raffreddamento del syngas fino a una temperatura di 50-80 °C e opera una prima rimozione di polveri, tar e delle eventuali tracce di HCl.

Il syngas uscente dallo scrubber è inviato a un primo stadio di desolforazione a freddo, avente lo scopo di ridurre il contenuto di gas acidi nel syngas (al fine di proteggere il precipitatore

elettrostatico dal rischio di corrosione) nel caso in cui vengano gassificati combustibili ad alto tenore di zolfo come il carbone Sulcis. Esso è costituito da un ulteriore sistema di lavaggio realizzato mediante una colonna avente un riempimento di selle ceramiche semicircolari da 1 pollice con disposizione “random” utilizzando una soluzione acquosa di soda (NaOH, al 40% in volume) come solvente. Oltre alla desolforazione parziale del syngas, tale colonna completa il processo di raffreddamento e di umidificazione in modo da rendere più efficace l’azione del campo elettrico utilizzato a valle. In questo stadio è previsto il dosaggio di soda per mantenere un pH alcalino e favorire l’assorbimento di HCl e H₂S presenti nel syngas.

A valle dell’assorbitore è presente un precipitatore elettrostatico, che opera la rimozione delle polveri e del tar residui, i quali una volta depositatesi sul fondo del precipitatore, vengono raccolti insieme alle acque di lavaggio del primo stadio di desolforazione. L’elettrofiltro è costituito da un fascio tubiero all’interno del quale, in ognuno degli undici tubi, è presente un elettrodo rigido che genera il campo elettrico ionizzante responsabile della cattura delle particelle solide che attraversano l’elettrofiltro.

2.3 SEZIONE DI DESOLFORAZIONE A FREDDO DEL SYNGAS

Il sistema desolforazione a freddo (secondo stadio, figura 2.3) è costituito da una colonna a riempimento, realizzata in polipropilene, con diametro di 0.6 m e altezza del letto pari a 1.1 m. La colonna è dimensionata per trattare l’intera portata di gas prodotto nel sistema di gassificazione. In questo stadio il syngas entra in contatto in controcorrente con un solvente liquido, costituito, come da specifica di progetto, da una miscela di soda (NaOH, al 40% in volume) e ipoclorito di sodio (NaOCl, al 13% in volume) in soluzione acquosa. La soluzione di lavaggio è costantemente ricircolata ed irrorata il riempimento realizzato con anellini in polipropilene Eco-Form da 1 pollice con disposizione “random”. In questa sezione si ottiene la rimozione dell’H₂S fino a concentrazioni dell’ordine di poche decine di ppm.



Figura 2.3. Colonna di desolforazione a freddo del syngas.

Le principali reazioni che hanno luogo all'interno della colonna a riempimento sono:



La reazione 2.1 è la reazione principale di assorbimento ed è spostata verso destra a pH elevati. Tuttavia questa reazione è reversibile ed a pH bassi si potrebbe avere sviluppo di H₂S. La presenza di adeguate quantità di ipoclorito di sodio (reazione 2.2) rende irreversibile l'assorbimento dell'H₂S da parte della soda (L. Chen et al., 2001).

2.4 SISTEMA DI CAMPIONAMENTO E ANALISI

A supporto delle sperimentazioni, la piattaforma sperimentale è dotata di una serie di strumenti che consentono di monitorare, in modo continuo, i principali parametri in gioco, e principalmente le pressioni, le temperature e le portate dei componenti nelle varie sezioni d'impianto.

La composizione del syngas è misurata mediante un gas cromatografo portatile (figura 2.4), che raccoglie il gas proveniente dai vari punti di campionamento posti a monte e a valle di ciascuna delle sezioni principali dell'impianto. In particolare, il gas cromatografo fornisce una misura, ogni tre minuti circa, della composizione del syngas nelle specie CO_2 , H_2 , O_2 , CO , CH_4 , N_2 , H_2S , COS , C_2H_6 and C_3H_8 (F. Ferrara et al., 2009).



Figura 2.4. Gas cromatografo portatile per la misura della composizione del syngas.

Infine, per le campagne sperimentali relative al progetto di ricerca in oggetto, è stato acquistato un sistema di campionamento e analisi tar, descritto più nel dettaglio nel documento “Sistema di campionamento tar” (A. Orsini, 2010), sviluppato nell’ambito del presente progetto di ricerca, al quale si rimanda.

3. Obiettivi della sperimentazione

Nel presente paragrafo sono elencati, in maniera sintetica, i principali obiettivi della campagna sperimentale relativi alla valutazione delle prestazioni dei processi di cattura dello zolfo presente nel syngas mediante assorbimento in fase liquida.

Le prove sperimentali eseguite sono state programmate al fine di raggiungere i seguenti obiettivi fondamentali:

- valutazione delle prestazioni del sistema al variare della portata e della natura della soluzione solvente;
- analisi del processo di rimozione fino alla saturazione della soluzione solvente;
- ottimizzazione del processo.

4. Organizzazione della campagna sperimentale

La campagna sperimentale è stata organizzata a partire dagli obiettivi da perseguire per i vari obiettivi realizzativi del progetto, sulla base del numero massimo di prove effettuabili, combinando poi tali aspetti al fine di ottimizzare la sperimentazione e di raccogliere il massimo numero possibile di dati nel minimo numero di avviamenti dell'impianto.

4.1 PROGRAMMAZIONE E OBIETTIVI DELLE SINGOLE PROVE

Relativamente allo studio dei sistemi di pulizia e trattamento a freddo del syngas sono state effettuate sette prove sperimentali.

In totale, nella stesura del presente documento, sono stati elaborati i dati raccolti in circa 116 ore di sperimentazione, di cui 65 ore effettive dedicate allo studio dei sistemi di lavaggio del syngas, così ripartite:

- lo studio della desolforazione del syngas mediante soluzione acquosa di soda (NaOH, al 40% in volume) ha previsto circa 30 ore di sperimentazione;
- lo studio della desolforazione del syngas mediante miscela di soda (NaOH, al 40% in volume) e ipoclorito di sodio (NaOCl, al 13% in volume) in soluzione acquosa ha previsto circa 15 ore di sperimentazione;
- lo studio della desolforazione del syngas mediante soluzione acquosa di metil-dietanolammina (MDEA, 3M) ha previsto circa 14 ore di sperimentazione;
- lo studio della desolforazione del syngas mediante soluzione acquosa di monoetanolammina (MEA) ha previsto circa 14 ore di sperimentazione.

La tabella 4.1 riporta una sintesi schematica delle prove sperimentali effettuate relativamente alla cattura dello zolfo presente nel syngas sotto forma di H₂S ed all'assorbimento dello stesso in fase liquida, con l'indicazione dei principali obiettivi di ciascuna prova e delle sezioni impiantistiche volta per volta interessate: gassificazione (GSF, sezione di gassificazione e scrubber), precipitatore elettrostatico (ESP, *electrostatic precipitator*), desolforazione a freddo (CGD, *cold gas desulphurization*), motore a combustione interna (ICE, *internal combustion engine*), trattamento a caldo del syngas (HGT, *hot gas treatment*, comprendente i processi di

desolforazione a caldo, CO-shift e separazione dell'anidride carbonica) e purificazione dell'idrogeno (HSP, *hydrogen separation*).

Data	Obiettivo principale	Sezioni d'impianto interessate					
		GSF	ESP	CGD	ICE	HGT	HSP
04/03/10	Prova preliminare di accensione del motore	X	-	-	X	-	-
18/03/10	CGD con soda e ipoclorito e test motore	X	-	X	X	-	-
25/03/10	Verifica funzionalità linea a caldo	X	-	-	-	X	X
29/03/10	CGD con soda e ipoclorito e test motore	X	-	X	X	-	-
01/04/10	Test preliminare di CGD con ammine	X	-	X	X	-	-
09/06/10	Gassificazione e desolforazione con ammine	X	-	X	-	-	-
17/06/10	Gassificazione e desolforazione con ammine	X	-	X	-	-	-

Tabella 4.1. Organizzazione dei test sperimentali.

In particolare, la prova preliminare di accensione del motore e la prova di verifica di funzionalità della linea a caldo non hanno previsto l'utilizzo del secondo stadio di desolforazione a freddo.

4.2 COMBUSTIBILE IMPIEGATO

I primi cinque test sperimentali sulla piattaforma pilota sono stati eseguiti con carbone sudafricano, a basso tenore di zolfo, mentre per i due test successivi, al fine di caratterizzare il processo di desolforazione a freddo con solventi a base di ammine, è stato impiegato, in miscela al 10 ed al 20% in peso rispettivamente, anche carbone proveniente dal bacino Sulcis, ad alto tenore di zolfo.

I combustibili utilizzati sono stati caratterizzati nei laboratori Sotacarbo, mediante l'analisi immediata (con termogravimetro), l'analisi elementare (con il determinatore CHN/S) e l'analisi calorimetrica per la determinazione del potere calorifico inferiore. I risultati delle analisi effettuate sono riportati in tabella 4.2.

Tipologia di carbone	Sudafricano	100%	-	80%	90%
	Sulcis	-	100%	20%	10%
<i>Analisi immediata (in massa)</i>					
Carbonio fisso		72.58 %	40.65 %	66.19 %	69.39 %
Umidità		3.64 %	7.45 %	4.40 %	4.02 %
Volatili		8.81 %	40.45 %	15.14 %	11.97 %
Ceneri		14.97 %	11.45 %	14.27 %	14.62 %
<i>Analisi elementare (in massa)</i>					
Carbonio totale		75.56 %	66.49 %	73.75 %	74.65 %
Idrogeno		3.86 %	6.18 %	4.32 %	4.09 %
Azoto		1.40 %	1.41 %	1.40 %	1.40 %
Zolfo		0.57 %	7.02 %	1.86 %	1.22 %
Umidità		3.64 %	7.45 %	4.40 %	4.02 %
Ceneri		14.97 %	11.45 %	14.27 %	14.62 %
<i>Potere calorifico</i>					
Potere calorifico superiore		28.10 MJ/kg	22.59 MJ/kg	27.00 MJ/kg	27.55 MJ/kg
Potere calorifico inferiore		27.18 MJ/kg	21.07 MJ/kg	25.96 MJ/kg	26.57 MJ/kg

Tabella 4.2. Caratterizzazione dei combustibili impiegati..

Per una descrizione più dettagliata delle analisi effettuate e delle metodologie impiegate, si rimanda al documento “Sperimentazione in continuo dei processi di gassificazione” (A. Pettinau, C. Frau, F. Ferrara, 2010) sviluppato nel corso del presente progetto di ricerca.

4.3 CARATTERISTICHE DEL SYNGAS IN INGRESSO AI SISTEMI DI TRATTAMENTO A FREDDO

Il syngas in ingresso ai sistemi di pulizia e trattamento a freddo deriva dal processo di gassificazione del combustibile utilizzato (carbone Sudafricano o in miscela con Sulcis).

Ovviamente, le caratteristiche dello stesso syngas sono fortemente variabili a seconda della tipologia del combustibile impiegato e dei numerosi parametri di processo in gioco. La tabella 4.3 riporta, in sintesi, la composizione “standard” del syngas, determinata mediante l’analisi al gas cromatografo, collegato ad una presa di campionamento posizionata all’uscita del gassificatore. Con il termine “standard” si è voluto caratterizzare la situazione in cui il gassificatore ha operato in condizioni ottimali (in termini di efficienza e qualità del syngas) con carbone sudafricano, mediate

in un intervallo temporale sufficientemente ampio entro i quali i parametri operativi hanno potuto essere ritenuti pressoché costanti. Per una descrizione più dettagliata del processo di gassificazione e dei parametri di gassificazione “standard” si rimanda al documento “Sperimentazione in continuo dei processi di gassificazione” (A. Pettinau, C. Frau, F. Ferrara, 2010), sviluppato nell’ambito dello stesso progetto di ricerca.

<i>Specie chimica</i>	<i>% in volume</i>	<i>Variabilità</i>	<i>% in massa</i>
CO	18.07%	15.2-19.9%	20.69%
CO ₂	9.47%	8.4-11.2%	17.03%
H ₂	18.89%	17.2-22.1%	1.56%
N ₂	51.28%	41.6-57.9%	58.71%
CH ₄	1.51%	1.1-2.0%	0.99%
H ₂ S	0.03%	-	0.04%
COS	0.01%	-	0.02%
O ₂	0.74%	0.3-1.3%	0.96%

Tabella 4.3. Composizione del syngas relativo a condizioni “standard”.

5. Prestazioni generali dei sistemi di trattamento a freddo del syngas

Il primo e il secondo stadio di desolforazione a freddo sono stati testati rispettivamente per circa 30 e 15 ore nel corso delle prove effettuate.

In particolare, l'utilizzo del primo stadio di desolforazione, che è stato esercito impiegando come solvente una soluzione acquosa di soda (40% in volume), come da specifica di progetto, richiede un particolare controllo del pH. Infatti, nelle condizioni di lavoro di questa sezione, oltre alla reazione della soda con H₂S, può avvenire anche la cattura della CO₂ secondo la reazione:



Nell'intento di limitare il processo di assorbimento della CO₂, garantendo una buona efficienza di rimozione dell'H₂S, questo stadio è stato esercito con un pH compreso nell'intervallo 10.0-10.4. Nel corso delle prove sperimentali, il trattamento del syngas mediante il primo stadio di desolforazione a freddo ha consentito un significativo abbattimento dell'H₂S presente nella corrente gassosa, da circa 200 ppm in volume (con picchi di 500 ppm) fino a circa 3 ppm.

Sul secondo stadio, che, secondo progetto, viene esercito con una soluzione di soda (40% in volume) e ipoclorito di sodio (13% in volume), è necessario sia il controllo del pH che del potenziale di ossido-riduzione (ORP). L'ambiente fortemente basico (alto pH) fornito dalla soda favorisce il trasferimento di massa dalla fase gas a quella liquida promuovendo la dissociazione dell'H₂S dapprima come ione HS⁻ e, in seguito alla dissociazione successiva, come ione S²⁻, mentre la presenza dell'agente ossidante (NaOCl) garantisce l'irreversibilità della reazione. La reazione globale che avviene in questo stadio può essere espressa come:



L'NaOH influenza direttamente la rimozione dell'H₂S: nel corso dei test sperimentali un'alcalinità con pH pari a circa 11.5-12.0 ha consentito la rimozione dell'idrogeno solforato da circa 3 ppm (con picchi di 20 ppm) fino a meno di 1 ppm (in volume). L'ORP consente il controllo della concentrazione di NaOCl nella soluzione ma non influenza direttamente la rimozione

dell' H_2S . L'assorbimento a freddo dei composti solforati, sia con soluzioni di soda e ipoclorito di sodio, non comporta una significativa separazione del COS.

6. Prestazioni del processo al variare della composizione del solvente

Al fine di studiare il comportamento delle sezioni di trattamento di desolforazione del syngas al variare della soluzione lavante, il primo ed il secondo stadio di abbattimento dell'H₂S sono stati eserciti in condizioni differenti rispetto a quelle previste dalle specifiche di progetto.

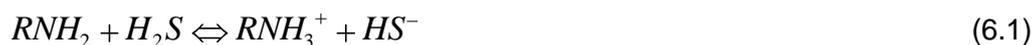
In particolare, per lavare la corrente gassosa grezza proveniente dalla sezione di gassificazione e scrubber dai composti solforati, sono state utilizzate soluzioni acquose a base di ammine.

6.1 ABBATTIMENTO DELLO ZOLFO MEDIANTE UNICO STEP CON SOLUZIONE ACQUOSA DI MEA 5M

La colonna a riempimento normalmente utilizzata come secondo stadio è stata esercita con una soluzione acquosa di monoetanolamina (MEA) nel corso di una prova preliminare, programmata allo scopo di verificare la funzionalità del sistema. La soluzione acquosa di MEA (5 M) era stata precedentemente utilizzata per l'assorbimento della CO₂ e presentava un pH pari a circa 10.2-10.3 ed un caricamento iniziale pari a 0.240 moli CO₂/moli MEA, valutato secondo una metodica analitica proposta da SINTEF (Trondheim, Norvegia) che prevede il trattamento del campione con cloruro di bario che porta alla precipitazione del carbonato di bario, e la successiva titolazione con acido cloridrico e idrossido di sodio.

Il syngas trattato, derivato da gassificazione di carbone a basso tenore di zolfo (Sudafricano), è caratterizzato da un contenuto medio di H₂S pari a 0.03% e di CO₂ pari a 9.5 % (in volume).

In tali condizioni operative si ha un simultaneo assorbimento dell'H₂S e della CO₂ secondo le reazioni (H.R. Godini et al., 2008):



dove R rappresenta il gruppo CH₂-CH₂OH. Poiché la reazione 6.1 comporta solo un trasferimento di protoni può essere considerata istantanea con $k_{H_2S-MEA} \geq 3.6 \times 10^{12} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (A.E. Cornelissen, 1980). La reazione 6.2 è piuttosto complicata e per una descrizione più dettagliata del

meccanismo di reazione si rimanda al documento “Sperimentazione di sistemi di assorbimento dell’anidride carbonica dal syngas” (A. Pettinau, C. Frau, F. Ferrara, 2010), sviluppato nell’ambito dello stesso progetto di ricerca.

Nel corso della prova sperimentale è stata ottenuta la rimozione dell’idrogeno solforato da circa 3 ppm (con picchi di 7 ppm) fino a circa 1-2 ppm.

In sintesi, se il secondo stadio di desolforazione fosse utilizzato come unico step di trattamento del syngas, garantirebbe un abbattimento dell’anidride carbonica del 95% circa (con concentrazioni finali di CO₂ inferiori all’1% in volume nel clean gas) e dell’idrogeno solforato del 97% circa (con concentrazioni residue di H₂S dell’ordine di 1-2 ppm). Anche nel caso dell’utilizzo di monoetanolamina, l’assorbimento a freddo dei composti solforati non ha comportato una significativa separazione del solfuro di carbonile.

Nella stessa prova sperimentale è stata inoltre condotta un’indagine volta a valutare il caricamento limite della soluzione usata di MEA 5M. È stato verificato che dopo circa due ore di sperimentazione, la concentrazione di CO₂ in uscita dalla colonna di assorbimento eguaglia quella in ingresso (pari a circa il 10% vol.), mentre la concentrazione di H₂S raggiunge i 22 ppm. Al termine della prova, la MEA 5M esausta, sottoposta ad analisi in laboratorio, ha presentato un pH pari a 8.4.

6.2 ABBATTIMENTO DELLO ZOLFO MEDIANTE UNICO STEP CON SOLUZIONE ACQUOSA DI MDEA 3M

Una prova sperimentale ha previsto l’utilizzo della stessa colonna a riempimento per l’abbattimento dei composti solforati mediante una soluzione acquosa di MDEA 3M.

Le soluzioni acquose di MDEA sono solventi ampiamente utilizzati per l’abbattimento dello zolfo contenuto in correnti gassose. Storicamente infatti la MDEA è nota per la sua proprietà di rimuovere selettivamente H₂S gassoso mediante chemiassorbimento in fase liquida, lasciando grandi quantità di CO₂ nella corrente gassosa trattata. Le prime pubblicazioni relative all’uso di MDEA in processi di rimozione selettiva risalgono al 1950, e sono basate su dati raccolti nel decennio 1940-1950 su impianti commerciali Fluor Corporation (F.Y. Jou et al., 1982).

Tale comportamento caratteristico della MDEA è dovuto alla più lenta cinetica di reazione nei confronti della CO₂ rispetto a quella che si instaura con l’H₂S.

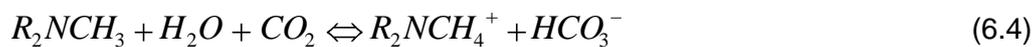
Oltre a ciò l’uso di MDEA in tali processi offre numerosi vantaggi nella sua applicazione:

- può essere usata in soluzioni con elevate concentrazioni (fino al 50-55% in peso);
- può trattare correnti gassose con alti carichi di gas acidi;
- produce ridotti effetti corrosivi;
- si degrada lentamente.

Le reazioni che si instaurano tra ammine e gas acidi sono ben note. In particolare, la reazione tra H₂S e MDEA avviene perlopiù istantaneamente mediante trasferimento protonico (R. Abedini et al., 2010):



La selettività di reazione mostrata dalla MDEA nei confronti dell'H₂S è dovuta al fatto che essa è un'ammina terziaria, per cui non possiede un atomo di idrogeno legato all'azoto, come invece si ha nel caso di ammine primarie e secondarie. A causa di ciò la reazione con la CO₂ può avvenire solo dopo che questa viene dissociata in acqua formando lo ione bicarbonato, il quale instaura una reazione acido-base con l'ammina, per ottenere la reazione complessiva:



Poiché la reazione della CO₂ con la soluzione di MDEA è relativamente lenta e quella dell'H₂S è perlopiù istantanea, in generale si assume che il passo limitante dell'intero processo cinetico sia per la prima reazione quello relativo alla diffusione in fase liquida, mentre per la seconda reazione sia la diffusione nel film gassoso.

La prova sperimentale è stata condotta per 6 ore di effettivo funzionamento della colonna a riempimento. La portata del ricircolo in colonna è stata fissata a 540 dm³/h, mentre il pH della soluzione è stato mantenuto a valori compresi tra 8.9 e 9.1 mediante reintegro di soluzione fresca.

Inizialmente (per le prime due ore) la corrente di syngas trattato è stata generata dalla gassificazione di carbone Sudafricano, mentre le successive 4 ore sono state esercite con syngas derivante da gassificazione di una miscela di carbone Sudafricano contenente carbone ad alto tenore di zolfo (Sulcis) al 20%.

Durante la prima fase temporale di esercizio, la colonna ha operato garantendo un'efficienza media di abbattimento del 95%, con concentrazioni residue medie di H₂S pari a 30 ppm e minime fino a 5 ppm nella corrente trattata.

Non sono disponibili dati relativi all'efficienza di abbattimento durante la seconda fase di funzionamento, relative al trattamento di syngas caratterizzato da un tenore di H₂S medio di circa 1700 ppm in volume e di COS di circa 180 ppm. Infatti, a causa di problemi avuti alla presa di campionamento posta subito a monte dell'apparecchiatura, non è stato possibile raccogliere i dati di concentrazione concernenti la corrente da trattare.

Inoltre il primo stadio di desolforazione, pur non essendo stato attraversato dal syngas senza che questo subisse il trattamento con la soluzione lavante (non è stato attivato il ricircolo), probabilmente a causa del contatto tra l'H₂S presente nella corrente gassosa e il pelo libero della soluzione (acqua e soda, secondo i dati progettuali) presente nel fondo della colonna, ha mostrato comunque una certa potenzialità di abbattimento dello zolfo, seppur non quantificabile.

L'efficienza globale di abbattimento dello zolfo, calcolata per il trattamento complessivo nei due stadi di desolforazione posti in serie, è stata, nella seconda fase della prova sperimentale, pari ad un valore medio di 0.98 per lo zolfo presente sotto forma di H₂S e di 0.68 per quello organico, presente come COS. Il trattamento ha garantito concentrazioni residue dei due composti solforati fino a valori minimi di 10 ppm e 40 ppm rispettivamente.

6.3 ABBATTIMENTO DELLO ZOLFO MEDIANTE DOPPIO STEP CON SOLUZIONE ACQUOSA DI MDEA 3M E MEA 5M.

La depurazione da zolfo del syngas è stata effettuata anche mediante un processo a doppio stadio di trattamento (utilizzando entrambe le colonne a riempimento presenti nell'impianto - primo e secondo stadio di desolforazione a freddo-), il primo del quale mediante chemiassorbimento con MDEA 3M, e il secondo compiuto con lavaggio della corrente gassosa con MEA 5M, che ha assicurato anche il simultaneo abbattimento dell'anidride carbonica.

Il syngas da sottoporre a trattamento di desolforazione, è stato ottenuto sia mediante gassificazione di carbone a basso tenore di zolfo (prima fase) sia da gassificazione di una miscela di questo con carbone Sulcis al 10% in peso. La portata della corrente gassosa alle sezioni di desolforazione a freddo è stata mediamente di circa 18.5 Nm³/h.

Il primo stadio ha operato il processo di depurazione per un tempo complessivo di oltre 7 ore, in condizioni pressoché stazionarie. Il syngas, prodotto nel gassificatore e trattato nello scrubber, è stato lavato nella colonna a riempimento del primo stadio di desolforazione a freddo con una portata di MDEA pari a $24.5 \text{ dm}^3/\text{min}$, valore che è stato mantenuto costante durante tutta la prova. La soluzione utilizzata è stata caricata nel fondo colonna a inizio prova sperimentale e ricircolata senza reintegri. Durante la prima fase di sperimentazione (durata circa due ore e mezza), l'efficienza media di abbattimento dell' H_2S è stata pari a circa 0.91, che ha garantito un syngas con concentrazioni medie residue pari a 40 ppm. Lo stesso trattamento di desolforazione eseguito sul syngas derivante da gassificazione della miscela di carboni, il cui tenore di H_2S era di circa 160 ppm, ha mostrato efficienze mediamente inferiori, con valori di circa 89-90 % , probabilmente dovute al progressivo saturarsi della soluzione lavante.

La successiva colonna a riempimento (CGD), nella stessa prova sperimentale utilizzata per un tempo di oltre 6 ore, ha effettuato il processo di abbattimento simultaneo di abbattimento dell' H_2S residuo della CO_2 , quest'ultimo trattato in dettaglio nel documento “Sperimentazione di sistemi di assorbimento dell'anidride carbonica dal syngas” (A. Pettinau, C. Frau, F. Ferrara, 2010), sviluppato nell'ambito dello stesso progetto di ricerca, al quale si rimanda. Il syngas, già trattato nel primo stadio, è stato lavato con una soluzione acquosa di MEA 5M, mediante un ricircolo in colonna di $18.5 \text{ dm}^3/\text{min}$. Il pH della soluzione di lavaggio è stato mantenuto nell'intervallo 9.4-10 operando dei reintegri con soluzione fresca. Il trattamento di depurazione sull' H_2S residuo, presente con concentrazioni fino a 150 ppm (nel caso di syngas ottenuto da gassificazione della miscela Sudafricano-Sulcis), ha consentito di abbattere circa l'84 % dell' H_2S contenuto nella portata gassosa entrante in colonna nella prima fase (syngas derivante da gassificazione di carbone a basso tenore di zolfo), e il 98 % nella seconda fase operativa. Questa differenza è certamente da imputare alla differente quantità di contaminante presente nella corrente da trattare, che ha influenzato la cinetica del processo di assorbimento in fase liquida.

7. Conclusioni

Le prove sperimentali eseguite sulle sezioni di lavaggio del syngas presenti nella piattaforma pilota Sotacarbo hanno consentito di effettuare una valutazione delle prestazioni confermando nella loro sostanza i risultati ottenuti nelle precedenti campagne sperimentali.

In particolare, operando in condizioni di progetto, il primo stadio di desolforazione a freddo, con una soluzione acquosa di soda caratterizzata da un pH pari a 10.0-10.4, consente una rimozione dell'idrogeno solforato fino a una concentrazione finale dell'ordine di 3 ppm (in volume). Operando con valori maggiori del pH si ottiene un miglioramento molto limitato delle prestazioni in termini di assorbimento dell' H_2S e, contemporaneamente, un significativo assorbimento dell'anidride carbonica, che altera le caratteristiche del syngas. In tal caso, il secondo stadio di desolforazione ha operato sul syngas già parzialmente trattato nel primo stadio. Come risultato delle prove, è stata confermata la possibilità di abbattere l' H_2S presente nel syngas fino a valori tipicamente inferiori a 1 ppm. Per una valutazione delle prestazioni complessive della sezione, è necessario effettuare delle prove operando la desolforazione solamente nel secondo stadio.

Inoltre, nel corso della campagna sperimentale, solventi di altra natura, in particolare ammine primarie (MEA) e terziarie (MDEA) sono stati impiegati come soluzioni lavanti nelle colonne del primo e secondo stadio di desolforazione a freddo sia come singolo stadio di trattamento, che in caso di trattamenti successivi in serie.

In particolare la soluzione acquosa di MEA 5M ha operato la contemporanea rimozione dell'idrogeno solforato e dell'anidride carbonica, mentre una soluzione di MDEA 3M è stata utilizzata per l'abbattimento selettivo dell' H_2S .

A causa di problemi avuti alla strumentazione di campionamento e analisi del syngas, non è stato possibile valutare l'influenza dei parametri operativi (portata specifica di soluzione lavante) sull'efficienza del processo di abbattimento dei composti solforati effettuato mediante un unico stadio di trattamento con MDEA.

I dati disponibili hanno mostrato che può essere ottenuta un'efficienza di abbattimento di circa 0.9 quando venga trattata una portata di syngas contenente 0.1 % in moli di H_2S con portate di soluzione lavante di MDEA pari a 24.5 dm³/min, garantendo concentrazioni residue di idrogeno solforato nella corrente depurata pari a 40 ppm in media. La colonna di secondo stadio, esercita con

MEA 5M, ha comunque consentito di raggiungere efficienze di rimozione globali superiori a 0.99, con quantità di H₂S residuo nel gas trattato inferiori a 5 ppm e di COS inferiori a 10 ppm.

8. Riferimenti

- R. Abedini, M. Koolivand Salooki, M. Esfandiari, A. Nezhadmoghadam (2010). *Separation of H₂S and CO₂ from natural gas: amine solution approach*. *Petroleum & Coal* 52 (1) (2010) 44-49.
- C. Amorino, A. Pettinau, F. Larceri (2007). *The Sotacarbo coal gasification pilot plant for hydrogen production and CO₂ removal*. Proceedings of the 24th International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg, South Africa, September 10-14, 2007.
- L. Chen, J. Huang, C.-Lu Yang (2001) *Absorption of H₂S in NaOCl Caustic Aqueous Solution*. *Environmental Progress* 20 (2001) 175 - 181.
- P. Chiesa, S. Consonni, T. Kreutz, R. Williams (2005). *Co-production of hydrogen, electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology. Part A: Performance and emissions*. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 747-767.
- A.E. Cornelissen (1980). *Simulation of absorption of H₂S and CO₂ into aqueous alkanolamines in tray and packed columns*. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* 58 (1980) 242-250.
- F. Ferrara, A. Orsini, G. Cali, A. Pettinau (2009). *Coal gasification in the Sotacarbo coal-to-hydrogen experimental plant*. Proceedings of the International Conference HYPOTHESIS VIII, Lisboa, Portugal, April 1-3, 2009.
- H.R. Godini, D. Mowla (2008). *Selectivity study of H₂S and CO₂ absorption from gaseous mixture by MEA in packed beds*. *Chemical Engineering Research and Design* 86 (2008) 401-409.
- F.Y. Jou, A.E. Mather, F.D. Otto (1982). *Solubility of H₂S and CO₂ in aqueous methyldiethanolamine solutions*. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21 (1982) 539-544.
- A. Pettinau, C. Amorino, F. Ferrara (2009). *Coal gasification experimental plant for a CO₂-free hydrogen production*. Proceedings of the 26th international Pittsburgh coal conference, Pittsburgh, USA, September 20-23, 2009.