



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Analisi, modellazione e sperimentazione di processi di
produzione e trattamento del syngas proveniente
da gassificazione del carbone

V. Tola, G. Cau



ANALISI, MODELLAZIONE E SPERIMENTAZIONE DI PROCESSI DI PRODUZIONE E
TRATTAMENTO DEL SYNGAS PROVENIENTE DA GASSIFICAZIONE DEL CARBONE

Vittorio Tola, Giorgio Cau, Università degli Studi di Cagliari, Dipartimento di Ingegneria
Meccanica

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

Indice

Premessa	3
1. Processi di condizionamento e purificazione del gas di sintesi	5
1.1. Rimozione dei composti acidi (CO ₂ e H ₂ S)	5
1.2. Criteri di scelta dei processi	6
1.3. Processi di assorbimento	9
1.3.1. Assorbimento chimico	11
1.4. Conversione catalitica delle impurità del gas	17
1.4.1. Conversione catalitica dei composti solforati organici ad H ₂ S	17
1.4.2. Conversione catalitica del CO in CO ₂ (Shift Conversion)	18
2. Modellazione dell'impianto di condizionamento e purificazione del syngas	20
2.1. Schema dell'impianto di condizionamento e purificazione del gas di sintesi	20
2.2. Modellazione e analisi dei processi	22
2.2.1. Simulazione dell'impianto di condizionamento del gas di sintesi	22
2.2.2. Il software ASPEN TM Plus	23
3. Analisi delle prestazioni dell'impianto di purificazione e condizionamento del gas di sintesi	28
3.1. Sezione di separazione dei composti organici dello zolfo	29
3.1.1. Processo di assorbimento e rigenerazione del solvente	29
3.1.2. Analisi delle prestazioni della sezione di desolforazione	31
3.1.3. Analisi delle prestazioni in condizioni di non equilibrio	36
3.2. Sezione di shift conversion del CO	39
3.2.1. Analisi delle prestazioni della sezione di shift conversion del CO	40
3.3. Sezione di decarbonizzazione	42
3.3.1. Analisi delle prestazioni della sezione di decarbonizzazione	43
Conclusioni	48
Bibliografia	49

Analisi, modellazione e sperimentazione di processi di produzione e trattamento del syngas proveniente da gassificazione del carbone

Vittorio Tola, Giorgio Cau

Premessa

La purificazione di un gas comporta la rimozione delle impurità presenti in un flusso gassoso. I processi sviluppati per realizzare la purificazione di un gas, variano da semplici operazioni di lavaggio a singolo passaggio, a complessi sistemi con ricircolo a multi passaggio. In molte occasioni, la complessità dei processi nasce dalla necessità di recuperare sia le impurità rimosse dal gas che i composti utilizzati per rimuoverle.

I principali componenti che possono essere rimossi dai processi di purificazione sono: idrogeno solforato (H_2S), anidride carbonica o biossido di carbonio (CO_2), vapore acqueo (H_2O), anidride solforosa o biossido di zolfo (SO_2), ossidi di azoto (NO_x), composti dell'azoto (NH_3 , HCN), composti organici volatili (VOCs), composti alogenati (HCl), monossido di carbonio (CO), solfuro di carbonile (COS), disolfuro di carbonio (CS_2), composti organici dello zolfo e particolato

In particolare il gas di sintesi prodotto dai processi di gassificazione del carbone è costituito principalmente da monossido di carbonio, anidride carbonica, idrogeno, vapor d'acqua e metano, ai quali, nel caso della gassificazione con aria, va aggiunto l'azoto; oltre a queste sostanze, sono sempre presenti anche composti, per lo più indesiderati, come particolato, composti dello zolfo (H_2S e COS) e dell'azoto (NH_3 e HCN) e altri composti di importanza secondaria precedentemente elencati. Tali impurità, la cui concentrazione nel syngas grezzo dipende dalla particolare tecnologia di gassificazione e dal combustibile impiegato, devono essere necessariamente rimosse, in maniera tale da evitare sia l'emissione di inquinanti in atmosfera che il danneggiamento delle apparecchiature attraversate dal gas di sintesi. I sistemi di rimozione delle sostanze inquinanti più importanti sono quelli dedicati al particolato (polveri sottili e char) e ai composti acidi. Quando si parla di rimozione dei composti acidi, ci si riferisce il più delle volte a processi di desolforazione, ma, nell'ambito del gas di sintesi, bisogna includere anche la rimozione della CO_2 .

I sistemi di condizionamento e di purificazione del gas di sintesi prodotto dalla gassificazione del carbone si collocano, nella quasi totalità delle applicazioni, subito a valle del gassificatore e prima di un eventuale processo di combustione, per poter operare con portate piuttosto ridotte ed evitare l'ulteriore diluizione con l'azoto presente nell'aria comburente.

La maggior parte dei processi disponibili in commercio operano con il syngas a bassa temperatura. Tali processi sono ampiamente sperimentati e collaudati e caratterizzati da efficienza di rimozione elevata. Essi richiedono però un raffreddamento del syngas, operazione che comporta inevitabili irreversibilità, che

condizionano notevolmente l'efficienza globale dell'impianto, e notevoli complicazioni a livello impiantistico.

Il presente rapporto concerne i risultati dello studio dei processi di condizionamento e purificazione del gas di sintesi prodotto dalla gassificazione del carbone attraverso un gassificatore di tipo "updraft" (a letto fisso in controcorrente con alimentazione del carbone dall'alto) di tecnologia Wellman-Galusha quali quelli presenti presso il Centro Ricerche Sotacarbo. Lo studio è stato svolto mediante modelli di calcolo dedicati, sviluppati con l'ausilio del codice industriale Aspen Plus. L'attività di ricerca ha riguardato essenzialmente la valutazione delle prestazioni di impianti basati su tecnologie a bassa temperatura per l'abbattimento dei composti solforati e per la cattura della CO₂ dai gas di sintesi provenienti dalla gassificazione del carbone.

Di seguito vengono descritti i processi considerati, i modelli chimico-fisici utilizzati, le procedure di simulazione numerica sviluppate e i risultati ottenuti.

1. Processi di condizionamento e purificazione del gas di sintesi

1.1 Rimozione dei composti acidi (CO₂ e H₂S)

Il problema della rimozione dal gas di sintesi dei composti acidi deve essere affrontato con un differente approccio a seconda che si tratti di separazione di idrogeno solforato, H₂S, oppure di anidride carbonica, CO₂.

Infatti sebbene la grande preoccupazione dovuta ai cambiamenti climatici e all'effetto serra abbia negli ultimi anni fatto crescere enormemente l'interesse verso i processi di cattura e confinamento della CO₂, al momento da un punto di vista industriale la separazione dell'anidride carbonica da miscele gassose riveste particolare interesse soprattutto nelle operazioni di purificazione di gas di sintesi destinati alla produzione dell'ammoniaca, in quanto ne avvelena i catalizzatori, o alla produzione di idrogeno [1].

L'idrogeno solforato è generalmente presente nel gas naturale e in diversi tipi di gas industriali, derivanti dalla gassificazione di idrocarburi e combustibili solidi (carbone). La presenza di H₂S è causa di avvelenamento di molti catalizzatori, ed inoltre è tossico e maleodorante. A causa di queste caratteristiche la sua concentrazione negli effluenti gassosi deve essere ridotta a non più di qualche decina di ppm e, in gas destinati a taluni processi, anche a pochi ppm [2].

Composti organici dello zolfo, come il solfuro di carbonile, COS, si trovano nel syngas, accanto all'H₂S, in quantità che generalmente presentano concentrazioni inferiori a 1 g/m³, ma devono comunque essere ridotte a concentrazioni dell'ordine di ppm, sempre a causa della loro azione avvelenante sui catalizzatori.

I processi di rimozione dei composti acidi da un gas di sintesi, generalmente appartengono ad una delle seguenti categorie generali [1]:

- **Absorbimento (fisico o chimico) in un solvente liquido.** L'assorbimento (o assorbimento) è il passaggio di un componente presente nel gas di sintesi in fase gassosa in una fase liquida in cui il componente gassoso stesso è solubile. Il processo di desorbimento successivo, meglio conosciuto con il nome di stripping, prevede invece il passaggio del componente dalla fase liquida in cui è disciolto, ad una fase gassosa. L'adsorbimento è indubbiamente il più importante e diffuso processo di purificazione di un gas, ed è usato per un'ampia gamma di processi.
- **Adsorbimento (fisico o chimico) in un solido.** L'adsorbimento, applicato alla purificazione di un gas, consiste nella concentrazione selettiva di uno o più componenti di un gas, all'interno di una superficie di un solido con microporosità. La miscela dei componenti adsorbiti è chiamata adsorbato. Le forze di attrazione che trattengono l'adsorbato all'interno dell'adsorbente sono più deboli di quelle dei legami chimici, pertanto l'adsorbato può generalmente essere rilasciato, desorbito, attraverso un aumento di temperatura o riducendo la pressione parziale del componente in fase gassosa; ciò avviene in maniera analoga allo stripping di un componente adsorbito da un solvente liquido. Quando il componente o i componenti adsorbiti reagiscono chimicamente con uno o più componenti dell'adsorbente solido, il processo è detto adsorbimento chimico (chemisorption), in tali circostanze il desorbimento non è generalmente realizzabile.
- **Permeazione attraverso una membrana.** La separazione attraverso membrane è una tecnologia nuova nel campo della purificazione dei gas. In questo processo le membrane polimeriche separano le impurità dai gas grazie ad una permeabilità selettiva per uno o più componenti gassosi. I componenti si disciolgono nel materiale polimerico da un lato della membrana e vengono trasportati dall'altro per

mezzo di un gradiente di concentrazione. Tale gradiente è ottenuto tramite un'alta pressione parziale dei componenti chiave nel gas in un lato della membrana, ed una bassa pressione parziale degli stessi componenti nell'altro lato della membrana. Nonostante questa metodologia di separazione sia di nuova concezione, sta comunque trovando diverse applicazioni [3-4].

- **Separazione criogenica.** Nella separazione criogenica la temperatura del syngas viene abbassata fino a valori che permettono la condensazione dell'inquinante che si vuole rimuovere. Nonostante la semplicità concettuale, questo tipo di processo presenta numerose difficoltà. Anzitutto, la temperatura di condensazione dipende dalla pressione parziale del componente da rimuovere e pertanto rischia di diventare troppo bassa con il progredire del processo. Inoltre, alle temperature che vengono raggiunte, l'acqua si trova generalmente allo stato solido e questo crea notevoli difficoltà per la possibile formazione di ghiaccio sulle pareti degli scambiatori; occorre, perciò, predisporre un processo di pretrattamento del gas, in modo da eliminare le tracce d'acqua. Infine, il processo è dispendioso dal punto di vista energetico ed inoltre sfrutta energia meccanica per il funzionamento del compressore del gruppo frigorifero, utilizzando quindi una fonte di energia pregiata, a differenza dei processi ad assorbimento chimico, che fanno uso di calore a bassa temperatura (120 °C).
- **Separazione per condensazione.** Infine la condensazione come metodologia di purificazione riveste un ruolo molto importante nella rimozione dei composti organici volatili (VOCs) dai gas combustibili. Tale processo consiste in un semplice raffreddamento del flusso di gas, fino ad una temperatura per cui i composti organici raggiungono una tensione di vapore sufficientemente bassa ed è possibile raccogliergli sottoforma di condensato.

Alcuni dei processi di purificazione di gas sopra elencati, sfruttano le caratteristiche acide di CO_2 e H_2S . Questi due composti, inoltre, hanno anche, di norma, solubilità tra loro paragonabili nei solventi utilizzati in pratica, ne consegue che diversi processi di depurazione sono applicabili per la separazione simultanea di CO_2 e H_2S , anche se taluni di questi possono essere utilizzati per separazioni selettive.

A queste analogie fanno tuttavia riscontro alcune differenze importanti: in particolare, l' H_2S , per le sue caratteristiche (tossicità e cattivo odore), non può essere rilasciato all'atmosfera; questo composto, inoltre, non trova, come tale, impieghi diretti importanti: si provvede in generale ad ossidarlo a zolfo elementare, che può essere meglio immagazzinato e trasportato. L'ossidazione può essere effettuata in una fase successiva all'operazione di separazione e di recupero, ma, in alcuni casi, essa ha luogo durante le stesse operazioni di lavaggio e di rigenerazione del solvente. Soltanto eccezionalmente, per esempio quando l' H_2S è presente in piccole concentrazioni (inferiore a circa 1%), si può evitarne il recupero, ma anche in tali casi viene convertito.

1.2 Criteri di scelta dei processi

Come detto, la varietà di impurità da rimuovere nel corso di un processo di purificazione del syngas, può essere notevole, pertanto la scelta del miglior processo di purificazione per rimuovere una, o più delle impurità sopra citate, non è certamente facile; infatti l'individuazione del processo più adatto per particolari condizioni operative, richiede un'analisi dettagliata dei costi e delle prestazioni. Tuttavia, per le più comuni tipologie di impurità si può effettuare un'analisi preliminare utilizzando alcuni semplici criteri di scelta.

Le tecniche di assorbimento chimico (con soluzioni alcaline) e quelle con sorbente di tipo fisico, sono adatte al trattamento di elevati volumi di correnti gassose, contenenti solfuro di idrogeno, o anidride carbonica o

entrambi. Tuttavia i processi di assorbimento fisico non sono economicamente competitivi quando la pressione parziale dell'impurità nella corrente gassosa è bassa, in quanto la capacità di assorbimento dei solventi, di tipo fisico in particolare, è fortemente legata proprio alla pressione parziale del componente nel gas da depurare.

La permeazione con membrane si utilizza invece per la rimozione della CO₂ da gas ad elevata pressione. Il processo si basa sull'utilizzo di più moduli, in numero dipendente dal grado di rimozione che si vuole ottenere. Tale metodologia è fortemente influenzata dalle economie di scala e diventa meno competitiva, rispetto ai processi di assorbimento, al crescere della taglia dell'impianto di purificazione. Tuttavia, per concentrazioni elevate (superiori al 15%) dei composti acidi nel gas da trattare, un sistema di purificazione che si avvalga contemporaneamente di diverse metodologie, è più economico rispetto all'utilizzo dei singoli processi. Processi di tipo ibrido utilizzano le membrane, per rimuovere la maggior parte della CO₂, e i lavaggi con ammine per la pulizia finale.

Per quanto riguarda l'adsorbimento, esso risulta una scelta opportuna per la rimozione di piccole quantità di idrogeno solforato, quando il gas contiene componenti più pesanti dello zolfo stesso (come ad esempio mercaptani e disolfuro di carbonile), che vengono anch'essi rimossi. Si preferisce utilizzare questo tipo di metodologia nei processi di rimozione della CO₂, nei quali essa è presente ad elevate pressioni parziali nella miscela gassosa da trattare, e dove si richiede una bassa concentrazione di CO₂ nei prodotti. Tipici esempi di applicazione di questa metodologia sono la separazione dell'idrogeno dai prodotti del reforming con vapore degli idrocarburi, la purificazione dei residui solidi da effluenti gassosi, la rimozione dell'ammoniaca dal gas di sintesi.

Altri criteri che possono essere considerati per la scelta del miglior processo di rimozione sono:

- **Purezza del gas.** L'esigenza di un prefissato grado di purezza del syngas, può variare notevolmente in base all'applicazione a cui esso è destinato. Un'applicazione chimica come la produzione di ammoniaca o di metanolo, può richiedere una desolfurazione fino a concentrazioni finali dei composti dello zolfo di inferiore a 100 ppbv, mentre per un impianto IGCC si richiede un limite per tali composti nel syngas intorno a 5 ppmv, e a 40 ppmv per i composti acidi nei gas combusti a valle del processo di conversione. La frazione di composti dello zolfo comunque non è l'unico criterio di purezza richiesto. Infatti il syngas destinato alla produzione di ammoniaca, ad esempio, può contenere al massimo 10 ppmv di CO₂.
- **Composizione del gas grezzo.** In molti processi di gassificazione circa il 5% dello zolfo contenuto nel combustibile primario, si trova nel syngas sottoforma di solfuro di carbonile (COS). Tale composto, nella maggior parte delle metodologie di purificazione, non è assorbito così efficacemente come l'idrogeno solforato (H₂S). Pertanto sarà necessario convertire il COS in H₂S (ad esempio con un processo di idrolisi catalitica) a monte della sezione di desolfurazione. Altri problemi possono essere causati dall'HCN, che, se presente nel syngas, reagisce con le ammine primarie causando una degradazione del solvente.
- **Selettività.** La selettività in un processo di purificazione di un gas, è la capacità di rimuovere un componente rispetto ad altri (ad esempio l'H₂S e la CO₂). Negli impianti di purificazione del gas di sintesi si ricerca un'alta selettività, infatti i costi del capitale e di esercizio della maggior parte dei processi di lavaggio di un gas, sono correlati con la quantità di solvente che circola nella linea di purificazione. Un lavaggio non selettivo che elimini una grande quantità di CO₂, può causare un aumento della quantità di soluzione necessaria al lavaggio, con un considerevole incremento dei costi. Una buona selettività può pertanto contribuire ad una buona economia del processo. Inoltre i composti acidi rimossi da un gas di sintesi, sono di solito trattati mediante un processo Claus di recupero dello

zolfo. A tal proposito è importante che il flusso di H_2S in ingresso al processo di recupero, non sia troppo diluito. Nel caso di un recupero basato sulla combustione con aria, nella pratica è richiesta una percentuale minima di H_2S nel flusso in ingresso, di circa il 30% in volume. Se invece l'unità di recupero dello zolfo, è inserita in un processo di purificazione di un gas proveniente da una precedente gassificazione, è possibile che il processo di recupero avvenga per mezzo di una combustione con ossigeno (anche perché la quantità di ossigeno richiesto è generalmente più piccola rispetto a quella utilizzata per gassificare). In questa ipotesi è possibile operare con una frazione molare di H_2S nel gas acido di circa il 10%. Per entrambe le tipologie di recupero comunque, un eccesso di CO_2 nel flusso di gas acido da trattare, comporta un aumento dei costi di recupero. Pertanto quando si considera la selettività di un sistema di rimozione dei composti acidi da un syngas, è necessario tenere conto degli effetti che l'unità di recupero dello zolfo ha sul sistema nel suo complesso. Inoltre per un impianto IGCC, in presenza di un sistema di purificazione a monte della turbina, la CO_2 contenuta nel syngas contribuisce ad un aumento del flusso di massa totale all'ingresso della turbina, e quindi ad una maggiore potenza prodotta. Può essere pertanto preferibile non rimuovere completamente la CO_2 dal syngas. Pertanto nei processi di gassificazione per i quali nel syngas si ha un basso tenore di CO_2 (inferiore al 5%), non si applica una rimozione della stessa in quanto tali concentrazioni sono tollerabili; ma per concentrazioni superiori, la mancata rimozione della CO_2 potrebbe costituire un problema.

- **Corrosione.** Il controllo della corrosione è estremamente importante in sistemi che trattano gas contenenti ossigeno, a causa delle reazioni che possono avvenire tra ossigeno e solventi. Esse possono interessare gli elementi fondamentali del sistema come l'assorbitore, gli scambiatori di calore, la sezione di rigenerazione ed il condensatore. Essa influisce sull'economia dell'impianto causando interruzioni non pianificate, perdite di produzione e accorciamento della vita utile dei componenti.
- **Degradazione.** La degradazione è il fenomeno per cui parte del solvente perde la capacità di rimozione a causa della formazione di composti non rigenerabili che si formano dalla reazione del solvente con ossigeno, ossidi di azoto e di zolfo. Esiste un altro tipo di degradazione, conosciuta come degradazione termica, causata dall'azione delle alte temperature che portano alla rottura delle molecole di solvente e alla formazione di prodotti di decomposizione.
- **Capacità di lavoro.** La capacità di lavoro è data dal rapporto tra moli di solvente e moli di H_2S o CO_2 catturate, essa aumenta con la pressione parziale del componente da rimuovere.
- **Rapporto di circolazione.** Il rapporto di circolazione del solvente indica la portata di solvente in relazione alla portata di gas. Ha un forte impatto sui costi sia di investimento che operativi, in particolare ha un impatto diretto sulla dimensione della torre di assorbimento, sulle condotte, sulle pompe di circolazione e sulla taglia degli apparecchi di rigenerazione. Un incremento della portata di solvente consente di ridurre il numero di stadi necessari, ma fa lievitare i costi di rigenerazione e di pompaggio.
- **Condizioni economiche.** In particolare il tasso di interesse dell'ammortamento ed il tempo di ritorno dell'investimento, sono fattori che influenzano sensibilmente la scelta della tipologia di processo. Tipicamente, un processo con lavaggi chimici, richiederà un minore capitale investito rispetto ad un processo che utilizza lavaggi con solvente fisico, ma si dovrà sostenere un costo più alto per la rigenerazione del solvente.

In figura 1.1 è presentato uno schema di massima di indirizzo alla scelta della migliore tecnologia di purificazione del gas di sintesi dai gas acidi.

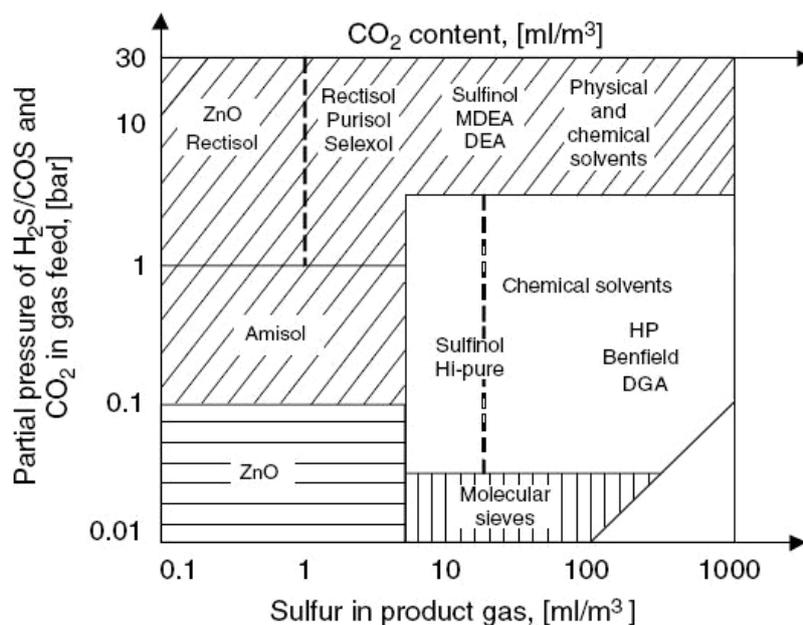


Figura.1.1. Schema per la scelta della migliore tecnologia di purificazione del gas di sintesi dai gas acidi.

1.3 Processi di assorbimento

I processi di assorbimento (o assorbimento) sono caratterizzati da lavaggi del gas di sintesi con solventi liquidi, i quali rimuovono selettivamente i componenti acidi, principalmente H₂S e CO₂, dal gas stesso. Il processo si basa sulla maggiore propensione di un componente della miscela gassosa a passare in soluzione con un particolare solvente. Per ogni coppia solvente-soluto, si può definire una curva di equilibrio come quella qualitativamente rappresentata nella figura 1.2 che, a parità di temperatura e pressione, fornisce la relazione fra le concentrazioni nella fase vapore e nella fase liquida [1].

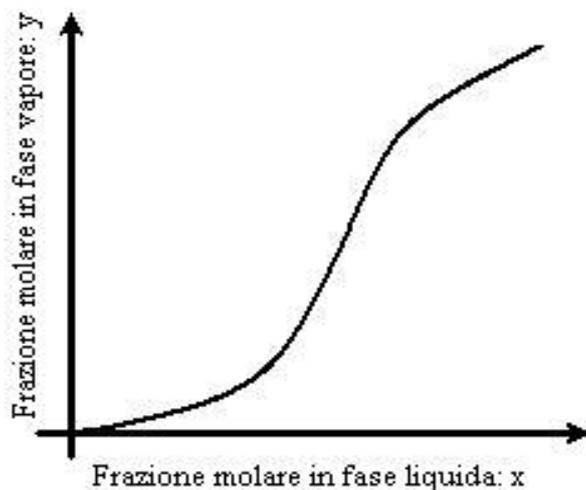


Figura 1.2. Curva di equilibrio in un soluto fra le fasi liquido e vapore.

In generale la concentrazione del soluto è differente tra le due fasi, mentre è uguale il potenziale chimico del soluto. Questo porta ad avere curve di equilibrio che si discostano dalla bisettrice del piano x,y.

Le caratteristiche di assorbimento di un solvente dipendono dalla modalità di rimozione delle impurità dal gas, che può essere o un semplice assorbimento fisico oppure avvenire tramite un legame chimico del solvente stesso. In base a ciò si classificano i sistemi di assorbimento di un composto acido, in lavaggi chimici o fisici, i quali sono caratterizzati da modalità di funzionamento totalmente differenti.

Il funzionamento di un sistema che opera per mezzo di **lavaggi di tipo fisico** si fonda principalmente sulla legge di Henry, con un legame di proporzionalità con la pressione parziale del componente da rimuovere. Pertanto la quantità necessaria di soluzione, per una data pressione parziale, sarà proporzionale al volume di gas grezzo da trattare (Figura 1.3).

Al contrario nei **lavaggi di tipo chimico**, si ha un limite legato alla quantità del componente attivo presente nella soluzione. Infatti, raggiunta la saturazione della soluzione, è possibile solo un'ulteriore piccola rimozione dovuta ad un assorbimento fisico. La portata di soluzione è proporzionale al volume del componente rimosso.

È possibile avere anche solventi misti che utilizzano entrambe le modalità di rimozione, in tal caso si parlerà di **lavaggi fisico-chimici**.

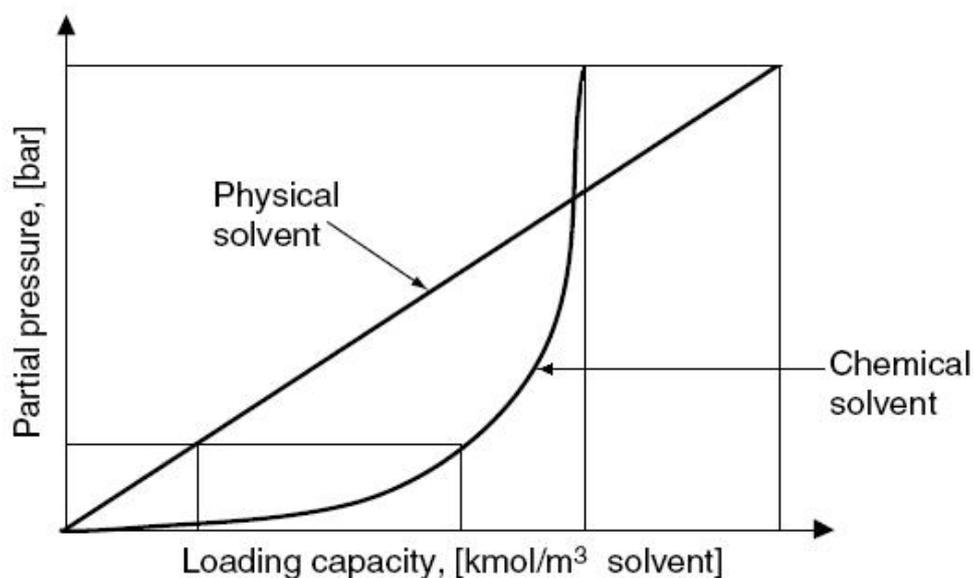


Figura 1.3. Equilibrio nei processi di assorbimento fisici e chimici.

Generalmente è possibile rigenerare il solvente per mezzo di una combinazione dei processi di flashing (riduzione della pressione parziale del componente acido presente nel solvente), stripping e di reboiling (aumento della temperatura). Nei lavaggi fisici si innalza la temperatura e si riduce la solubilità del componente acido. Nei lavaggi chimici un incremento della temperatura (stripping con vapore) permette invece la rottura dei legami chimici. In entrambi i casi, i componenti acidi sono rilasciati nella stessa forma

chimica in cui sono stati inizialmente assorbiti, mentre il solvente rigenerato viene ricircolato nell'assorbitore.

Un esempio di schema di impianto ad assorbimento è schematizzato in Figura 1.4.

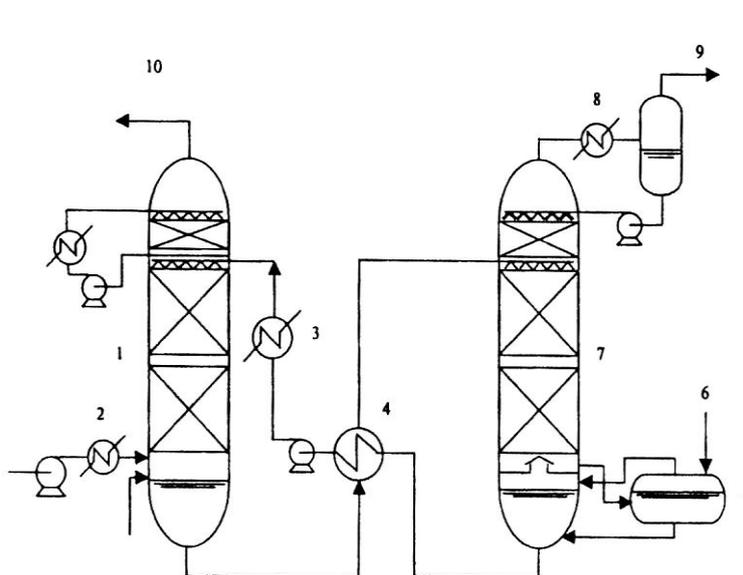


Figura 1.4. Processo di assorbimento: 1) colonna di assorbimento; 2) refrigeratore gas in ingresso; 3) refrigeratore del solvente; 4) scambiatore di calore; 5) bollitore; 6) vapore; 7) colonna di rigenerazione; 8) condensatore; 9) componente acido separato; 10) gas trattati.

1.3.1 Assorbimento chimico

I processi di assorbimento chimico, sono caratterizzati da una rimozione del componente gassoso attraverso una reazione chimica con il solvente con la formazione di differenti composti. La tipologia di legame instaurato tra assorbito e assorbente, permette di distinguere tra reazioni reversibili e reazioni irreversibili, con un differente comportamento in fase di rigenerazione del solvente.

Per separare l'anidride carbonica e il solfuro di idrogeno, si utilizzano principalmente solventi a base di alcanolammine, di sali alcalini e di ammoniaca. In questo report verranno analizzate nel dettaglio le caratteristiche delle principali tipologie di ammine.

Ammine

I meriti per lo sviluppo delle alcanolammine come assorbenti per i gas acidi, vanno principalmente a R. R. Bottoms (1930), al quale si attribuisce il primo brevetto per l'uso delle ammine. Le prime ammine che furono utilizzate e divennero commercialmente disponibili, furono le trietanolammine (TEA), che vennero usate proprio negli impianti di trattamento dei gas. Al giorno d'oggi, invece, si ha un'ampia scelta nel campo delle alcanolammine, che possono utilizzarsi in una svariata gamma di applicazioni. Il loro impiego sempre diffuso nella separazione dei componenti acidi quali CO_2 e H_2S da altri gas, è garantito dalla loro capacità di reagire facilmente e in modo reversibile con tali composti; inoltre, possedendo le ammine un gruppo ossidrilico, esse presentano una tensione di vapore relativamente bassa e una solubilità in acqua elevata.

Le ammine che hanno riscontrato un maggiore interesse commerciale nel campo della purificazione del gas, sono la monoetanolammina (MEA), la dietanolammina (DEA) e la metildietanolammina (MDEA).

Come accennato le prime ammine sviluppate sono state le trietanolammine, che però sono state soppiantate a causa della loro bassa capacità produttiva, della bassa reattività (essendo ammine terziarie) e della loro relativa modesta stabilità. Ancora in uso sono le diisopropanolammine (DIPA), che però, nel settore del trattamento dei gas, stanno subendo una graduale sostituzione da parte della MDEA; quest'ultima sta infatti assumendo un ruolo rilevante nelle applicazioni industriali, per la capacità di assorbire selettivamente l'H₂S in presenza di CO₂. Alquanto differente è la diglicolammina (DGA), che raggruppa in se la stabilità e la reattività della monetanolammina con una bassa tensione di vapore e con l'igroscopicità del glicoldietilene, pertanto può essere usata in concentrazioni maggiori rispetto alla MEA.

In aggiunta alle semplici soluzioni di acqua e alcanolammine, precedentemente menzionate, sono stati brevettati dei solventi composti da diverse miscele di ammine con vari additivi, che vengono preparati appositamente per particolari applicazioni. Tali miscele sono spesso a base di MDEA, ma contengono altre ammine, che si comportano come inibitori della corrosione, della schiuma, come tamponi e come promotori di miscele per specifiche applicazioni.

Le formule di struttura delle principali alcanolammine sono riportate in figura 1.5. Ciascuna di esse ha almeno un gruppo ossidrilico e un gruppo amminico: il gruppo ossidrilico ha la funzione di ridurre la tensione di vapore ed aumentare la solubilità in acqua, mentre il gruppo amminico mantiene la basicità necessaria della soluzione acquosa in modo da garantire l'assorbimento dei gas acidi.

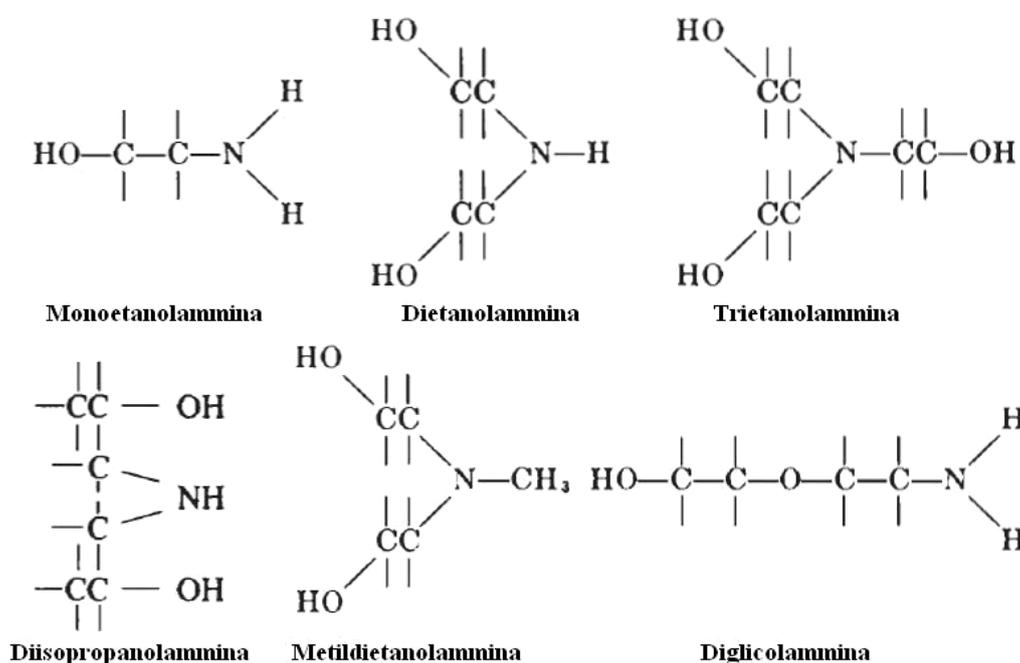


Figura 1.5. Formule di struttura delle principali ammine usate per la purificazione dei gas.

I gruppi di ammine si distinguono per il numero di atomi di idrogeno del gruppo amminico sostituiti con un gruppo alcolico R (HO-CH₂-CH₂). Le ammine che hanno due atomi di idrogeno (H) direttamente legati all'atomo di azoto (N) (le monoetanolammine MEA e le diglicolammine DGA), sono chiamate ammine

primarie e sono generalmente le più alcaline. Le dietanolammine (DEA) e le diisopropanolammine (DIPA), presentano solo un atomo di idrogeno attaccato direttamente all'atomo di azoto e sono dette ammine secondarie. Infine le trietanolammine (TEA) e le metildietanolammine (MDEA) rappresentano una completa sostituzione delle molecole di ammoniaca, con neanche un atomo di idrogeno associato all'azoto, e sono chiamate ammine terziarie.

Le ammine primarie sono chimicamente più forti delle secondarie, che a loro volta sono più forti delle terziarie. Al diminuire della forza chimica, le ammine guadagnano in selettività per l' H_2S rispetto alla CO_2 . Questa selettività è particolarmente elevata per le terziarie, dove l'azoto non ha l'atomo di idrogeno rendendo impossibile la formazione del gruppo carbammato (R_2NCOO^-).

Le principali reazioni che interessano i processi di assorbimento dei gas acidi nelle soluzioni acquose di questi composti, nel caso di utilizzo di un'ammina primaria come la MEA, sono le seguenti:



Le reazioni (1.1), (1.2), (1.3), (1.4) e (1.5) tengono conto delle principali specie presenti nelle soluzioni di alcanolammine: vapore (H_2O), idrogeno solforato (H_2S), anidride carbonica (CO_2) e monoetanolammina (RNH_2) e gli ioni H^+ , OH^- , HS^- , HCO_3^- , RNH_3^+ e RNHCOO^- . Oltre alle reazioni sopraccitate possono aver luogo anche altre reazioni di minore importanza, quali:



Sebbene le reazioni dalla (1.1) alla (1.5) si riferiscano specificatamente ad una ammina primaria, quale la monoetanolammina, reazioni simili sono tipiche anche delle ammine secondarie, come la DEA. Per quanto riguarda le ammine terziarie, si possono ancora ritenere valide le reazioni (1.1), (1.2), (1.3) e (1.4), mentre non si hanno reazioni dirette con la CO_2 (reazione 1.5) per la formazione di carbammati.

Le concentrazioni all'equilibrio delle molecole di CO_2 e di H_2S in soluzione sono proporzionali alla loro pressione parziale in fase gassosa (i.e., legge di Henry), pertanto le reazioni (1.2), (1.3) e (1.5) sono spostate verso destra all'aumentare della pressione parziale nel gas acido. L'equilibrio della reazione è influenzato anche dalla temperatura, al cui crescere si ha un rapido incremento della tensione di vapore del componente acido assorbito. È possibile però lavare via i gas assorbiti dalla soluzione di ammine tramite una somministrazione di calore.

La scelta della migliore metodologia di assorbimento tiene conto della pressione parziale e delle condizioni di temperatura alla quale si trova la corrente gassosa da trattare, della composizione, e dalla purezza richiesta

del gas. In aggiunta a ciò bisogna certamente considerare se viene richiesta una rimozione contestuale dell'H₂S e della CO₂, oppure se si desidera un assorbimento selettivo dell'H₂S. Nella tabella 1.1 seguente, sono riassunte le proprietà fisiche delle alcanolammine usate per la purificazione di un gas.

Tabella 1.1. Proprietà fisiche delle alcanolammine.

Proprietà	MEA	DEA	TEA	MDEA	DIPA	DGA
Peso molecolare	61,09	105,14	149,19	119,17	133,19	105,14
Punto di ebollizione ad 1 atm (°C)	171	decomp.	360	247,2	248,7	221
Tensione di vapore a 20 °C (atm)	4,73·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻⁴				
Punto di congelamento (°C)	10,5	28	21,12	-21	42	-9,5
Solubilità in acqua (% in peso a 20 °C)	Completa	96,4	Completa	Completa	87	Completa
Viscosità assoluta a 20 °C (Pa·s)	0,0241	0,38 (30 °C)	0,001	0,101	0,198 (45 °C)	0,026 (24 °C)
Calore di Vaporizzazione a 1 atm (kJ/kg)	825,73	669,888	534,98	518,698	429,147	509,6266

Monoetanolammina (MEA). Le soluzioni acquose di monoetanolammina, molto usate usate per molti anni come principale solvente per la rimozione dell'H₂S e della CO₂ dal gas naturale e da alcuni gas di sintesi, sono state gradualmente sostituite da sistemi di rimozione più efficienti, specialmente nel trattamento di efflussi gassosi ad elevata pressione. Tuttavia la MEA è ancora il solvente preferito per la purificazione di gas contenenti basse concentrazioni di H₂S e CO₂ nel caso di ridottissime concentrazioni di agenti contaminanti quali COS e CS₂; infatti la MEA reagisce irreversibilmente con tali composti che, insieme all'ossigeno la degradano [5-8].

La rimozione con MEA risulta efficace quando il gas che deve essere trattato è a bassa pressione (inferiore a 20÷25 bar) ed è richiesta la massima rimozione dei componenti acidi.

Il basso peso molecolare della monoetanolammina, gli permette di rimuovere una quantità maggiore di gas acidi rispetto alle altre ammine, anche con concentrazioni basse in soluzione; inoltre la sua alta alcalinità, la relativa semplicità con cui è possibile recuperarla dalla soluzione contaminata e il suo basso costo rispetto alle altre ammine, la fanno preferire in molte applicazioni di purificazione, anche perché, a parità di rimozione, necessita di una minor quantità di solvente. I legami irreversibili che si formano con composti quali la COS e CS₂, comporta che le soluzioni contenenti MEA siano molto corrosive rispetto alle altre alcanolammine, ciò accade in particolar modo se la MEA si trova in concentrazioni superiori al 20% e le soluzioni contengono molti composti acidi. Questa caratteristica limita l'assorbimento delle soluzioni con monoetanolammina nei gas dove i composti acidi sono presenti ad elevate pressioni parziali. In ogni modo, in alcuni sistemi, si utilizzano inibitori di corrosione che riescono ad ovviare a queste limitazioni, oppure, in

molte applicazioni, si affida alla presenza del H_2S nei gas la formazione di uno strato di solfuro di ferro che riduce la corrosione da acidi carbonici.

Un aspetto negativo dell'uso della MEA riguarda l'elevato calore sprigionato nella reazione di assorbimento della CO_2 e dell' H_2S , in quanto sarà richiesta una maggior energia in fase di rigenerazione della soluzione assorbente; inoltre l'elevata tensione di vapore comporta perdite per vaporizzazione, specialmente alle basse pressioni. Tali difficoltà comunque possono essere ovviate da un semplice lavaggio con acqua del gas purificato.

Miscele di monoetanolammina e glicol. L'aggiunta di glicol (di- o tri- etilenico) alla soluzione di monoetanolammina ne modifica profondamente le caratteristiche. Questo processo, noto comunemente come processo glicol-ammina, ha trovato notevole impiego nella purificazione dei gas dai composti acidi (specialmente H_2S) ad alta pressione. Esso infatti offre due vantaggi: simultanea disidratazione del gas e sua purificazione, e una diminuzione dei consumi di vapore rispetto ai semplici lavaggi con acqua. Per di più, le soluzioni contaminate di glicol-ammine possono essere depurate quasi completamente dall' H_2S e dalla CO_2 , con il risultato di avere un gas con un elevato grado di purezza. Tuttavia, il processo glicol-ammine presenta dei problemi che ne limitano l'utilizzo. Il più importante è la concentrazione d'acqua che, per essere un efficace agente disidratante, deve essere contenuta nella soluzione in percentuale inferiori al 5%, ed inoltre sono richieste elevate temperature nel reboiler, in fase di lavaggio della soluzione contaminata. A queste temperature piuttosto elevate si presentano fenomeni di corrosione delle ammine negli scambiatori delle ammine, nella colonna di lavaggio e, sotto certe condizioni operative, anche nel reboiler stesso. Altri svantaggi nell'utilizzo di miscele glicol-ammine sono le perdite di ammina per vaporizzazione e anche, a causa della bassa tensione di vapore del glicol, l'impossibilità di effettuare la rigenerazione della soluzione di glicol-ammina per mezzo di una semplice distillazione come nel caso delle soluzioni acquose. Infine, gli idrocarburi, specialmente quelli aromatici, sono sostanzialmente molto solubili nelle soluzioni di glicol-ammine piuttosto che in quelle con ammine e acqua. Questo aspetto è molto importante qualora il gas acido debba essere trattato in un impianto di tipo Claus per il recupero dello zolfo, infatti la presenza di idrocarburi con un alto peso molecolare, porta ad una rapida disattivazione del catalizzatore e alla produzione di zolfo scolorito. A causa dei problemi appena descritti, attualmente i processi di assorbimento con glicol-ammine non sono più considerati competitivi.

Dietanolammina (DEA). Soluzioni acquose di dietanolammina sono state usate per molti anni per il trattamento di gas di raffineria che contengono apprezzabili quantità di COS e CS_2 , in aggiunta alla CO_2 e all' H_2S . Queste ammine sono molto meno reattive nei confronti di COS e CS_2 rispetto alle ammine primarie, e in ogni caso le poche reazioni che si verificano non danno luogo a composti particolarmente corrosivi. In ragione di ciò le dietanolammine, e con esse tutte le ammine secondarie, si prestano meglio alla purificazione di gas con alti tenori di COS e CS_2 . La loro bassa tensione di vapore le rende adatte al trattamento a basse pressioni e le perdite per vaporizzazione sono irrilevanti. Uno svantaggio che accompagna l'impiego della DEA sono le operazioni di distillazione sotto vuoto richieste in fase di rigenerazione della soluzione contaminata. Inoltre, a causa delle reazioni irreversibili che essa instaura con la CO_2 , formando prodotti corrosivi che la degradano, l'uso in applicazioni di purificazione di correnti gassose ad elevato tenore di anidride carbonica è sconsigliata. La DEA è generalmente utilizzata in soluzioni, con concentrazioni che vanno dal 10% al 30% in peso.

Diglicolammine (DGA). Questo tipo di solvente è in molti aspetti simile alla MEA, eccezion fatta per una più bassa tensione di vapore che ne permette l'impiego anche con elevate concentrazioni in acqua, tipicamente da 40 a 60% (ma anche fino al 90%), con una conseguente minor portata di solvente in

circolazione e quindi un minor consumo di vapore, se comparato alla MEA. La DGA è non corrosiva nei confronti degli acciai al carbonio e presenta un costo superiore rispetto alla MEA e alla DEA.

Diisopropanolammine (DIPA). Questa ammina è stata utilizzata nei processi Sulfinol e ADIP, entrambi brevettati dalla Shell nel 1959. L'ammina DIPA non è corrosiva, non viene degradata dal COS e non richiede quantità di calore elevate per la rigenerazione; perciò il processo ADIP è largamente utilizzato, pur con tempi di permanenza nell'assorbitore molto lunghi, per la riduzione a bassi valori di concentrazione di H₂S e di COS dal gas di petrolio liquefatto e dal gas naturale.

Metildietanolammina (MDEA). L'assorbimento selettivo dell'H₂S in presenza della CO₂, specialmente da gas caratterizzati da un elevato rapporto tra la concentrazione di anidride carbonica e di idrogeno solforato, sta diventando in tempi recenti oggetto di un sempre maggior numero di progetti di studio e ricerca, in particolar modo nel campo della purificazione di gas non idrocarburi, come i gas derivanti dai processi di gassificazione del carbone e i gas di coda degli impianti Claus. Con l'utilizzo di MDEA è possibile ottenere, per mezzo della sua elevata selettività, concentrazioni di H₂S nel gas trattato molto basse, permettendo ad una grande percentuale della CO₂ di passare inassorbita durante il trattamento, a causa della bassa velocità di reazione dell'MDEA con l'anidride carbonica [9-13]. La reazione con CO₂ può avvenire solo dopo il suo scioglimento in acqua con formazione di uno ione bicarbonato; questo poi partecipa ad una reazione acido-base con la ammina che porta alla reazione totale:



La reazione con l'H₂S invece è istantanea e avviene con il trasferimento di un protone:



A causa della sua bassa tensione di vapore, la metildietanolammina può essere usata spesso in concentrazioni superiori al 60% in soluzioni acquose, senza il pericolo di incorrere in perdite di solvente a causa di evaporazione dello stesso. Inoltre la MDEA è resistente sia alla degradazione termica, sia a quella chimica, è fondamentalmente non corrosiva, ha un basso calore specifico ed un basso calore di reazione con H₂S e CO₂, infine si miscela poco con gli idrocarburi e non forma carbammati come le ammine primarie e le secondarie, a causa dell'assenza di atomi di idrogeno legati all'azoto. La metildietanolammina riveste comunque una grande importanza nella purificazione di gas con elevate concentrazioni di composti acidi per la ridotta richiesta di energie operative per l'elevata produttività e per l'eccellente stabilità. Il suo principale svantaggio è la scarsa propensione a reagire (e quindi ad assorbire) con la CO₂. Dove quindi è necessaria un'alta percentuale di rimozione anche dell'anidride carbonica, è possibile l'aggiunta di una o due ammine più reattive, primarie o secondarie (MEA o DEA), che possono migliorare molto la velocità di reazione totale della soluzione senza inficiare le vantaggiose proprietà della MDEA. Una soluzione con il 40% di MDEA e il 10% di DEA, presenta una capacità di assorbimento della CO₂ superiore fino a 3÷4 volte, rispetto ad una soluzione con sola MDEA al 50%.

Solventi con proprietà riservata. Esistono poi solventi di proprietà riservata che utilizzano vari componenti e additivi per ottimizzare la separazione dei composti acidi e in particolare della CO₂. I solventi di proprietà riservata hanno una capacità di assorbimento più alta rispetto alla MEA, dal 20 all'80%, e richiedono per la rigenerazione una temperatura di 5-10 °C più bassa rispetto alla MEA. Questo vuol dire una richiesta di energia pari al 55-85% di quella richiesta dalle ammine convenzionali. Gli altri benefici dei solventi di proprietà riservata sono il basso grado di degradazione e di corrosione. Rispetto alla MEA, la degradazione

dei solventi di proprietà riservata è infatti più bassa del 70-90% grazie alla sua composizione e alla bassa temperatura nel reboiler, che porta alla riduzione dei costi per il reintegro del solvente. Il grado di corrosione è più basso a parità di condizioni di pressione, temperatura e saturazione del solvente con la CO₂, ma considerando anche che la temperatura del reboiler può tenersi su valori più bassi, il grado di corrosione risulta globalmente del 30-60% più basso.

Ammoniaca

L'uso dell'ammoniaca per rimuovere l'idrogeno solforato e l'anidride carbonica dagli effluenti gassosi, è diminuito negli ultimi anni, in ogni modo, questa tipologia di processo è ancora utilizzata per desolfurare i gas di cokeria.

1.4 Conversione catalitica delle impurità del gas

Nei processi di conversione catalitica descritti nel seguito avviene la reazione chimica di uno o più componenti della corrente gassosa, incluse le impurità che devono essere rimosse, con formazione di nuove specie, trattenute anch'esse nel gas. In questa tipologia di processi, a temperatura medio-bassa la velocità di reazione è accelerata dalla presenza di un catalizzatore. I processi di catalisi possono essere sia omogenei che eterogenei. Nella catalisi omogenea il catalizzatore ed i reagenti si trovano nella stessa fase fisica, mentre in quella eterogenea il catalizzatore ed i reagenti sono in fase diversa. I processi di catalisi nel campo della purificazione dei gas, utilizzano catalizzatori positivi (aumento della velocità di reazione) che generalmente sono solidi, e richiedono reazioni catalitiche di tipo eterogeneo. L'assorbimento avviene in un'area localizzata chiamata centro attivo e complessivamente il meccanismo della catalisi eterogenea comporta:

- un trasferimento di massa dei reagenti dal fluido alla superficie del catalizzatore, e dei prodotti dal catalizzatore al fluido;
- una diffusione dei reagenti e dei prodotti di reazione all'interno e all'esterno dei pori del catalizzatore;
- un'attivazione all'interfaccia dei reagenti durante l'assorbimento e dei prodotti durante il desorbimento;

I catalizzatori usati in molti processi di purificazione sono metalli o composti metallici, e di solito sono mantenuti su un vettore inerte quale: l'allumina, la ceramica, la bauxite, il carbone attivo o i conduttori metallici.

Teoricamente i catalizzatori non modificano le proprie caratteristiche e non si consumano durante il processo di conversione; in pratica, tuttavia, molti catalizzatori si deteriorano o sono gradualmente disattivati durante il loro utilizzo, pertanto devono essere sostituiti o rigenerati periodicamente. La perdita di prestazioni di un catalizzatore può essere dovuta ad avvelenamento, mascheramento, sinterizzazione e logoramento. Molti progressi sono stati fatti nello sviluppo dei processi di conversione catalitica, mirati a minimizzare gli effetti di questi fenomeni negativi. I catalizzatori commerciali non solo soddisfano la richiesta di attività e di resistenza alla disattivazione, ma possono essere disponibili con profili adatti a condizionare l'effettivo contatto con il gas, con basse perdite di carico.

1.4.1 Conversione catalitica dei composti solforati organici ad H₂S

I principali composti organici dello zolfo che si possono trovare nelle correnti gassose industriali sono:

- il solfuro di carbonile, COS,
- il disolfuro di carbonio, CS₂,
- i mercaptani con basso peso molecolare,
- i solfuri, come il solfuro di metile (CH₃)₂,
- i disolfuri, come il disolfuro di metile e il tiofene

La concentrazione di questi composti varia in un ampio campo di valori, e dipende dalle precedenti trasformazioni subite dal gas. Nei gas di sintesi derivanti da combustibili con alti tenori di zolfo, la concentrazione di COS e CS₂ è di norma compresa nel campo 480÷1200 mg/m³.

I composti organici dello zolfo sono molto meno acidi dell'idrogeno solforato, quindi sono rimossi meno efficacemente dai sistemi convenzionali a base di soluzioni alcaline, utilizzati per rimuovere l'H₂S e pertanto vanno eliminati prima.

Le principali reazioni chimiche, che avvengono nei processi di conversione catalitica dei composti organici dello zolfo a idrogeno solforato, possono essere riassunte nelle seguenti espressioni.

Reazioni di Idrogenazione:



Reazioni di Idrolisi (avvengono in presenza di vapor d'acqua):



Oltre alle reazioni principali, ne avvengono altre di carattere secondario, che dipendono dalla composizione del gas da trattare e dalle condizioni operative.

I catalizzatori che più si utilizzano per la conversione di tali composti in idrogeno solforato, sono a base di ossidi di cobalto e molibdeno su una base attiva di allumina e operano in un campo di temperature che va da 340 a 370 °C.

Il solfuro di carbonile (COS) può essere convertito in idrogeno solforato (H₂S) tramite un processo di idrogenazione (reazione 1.16) o di idrolisi (reazione 1.20). L'idrogenazione è normalmente compiuta con un catalizzatore al cobalto-molibdeno, che è anche efficace per la reazione di shift conversion del CO. Se durante la rimozione del COS non si desidera anche la reazione di shift-conversion del CO, potrà essere utilizzato un catalizzatore di idrolisi inefficace per la shift-conversion.

1.4.2 Conversione catalitica del CO in CO₂ (Shift Conversion)

La formazione dell'idrogeno e dell'anidride carbonica tramite la reazione del monossido di carbonio con vapor d'acqua, in presenza di un catalizzatore, rappresenta una delle prime applicazioni del processo di conversione catalitica in campo industriale. La tecnologia di questo processo, meglio conosciuto come shift

conversion del CO, è stata altamente sviluppata già dal suo primo utilizzo e, attualmente, è usata largamente per la produzione e la purificazione dell'idrogeno. Tra le diverse applicazioni di questo processo, si trova che esso è particolarmente adatto per regolare il rapporto fra l'H₂ e il CO in un gas di sintesi, nonché per la purificazione di gas prodotti in generatori ad atmosfera controllata.

Il monossido di carbonio, come già detto, reagisce esotermicamente con il vapor d'acqua ad elevate temperatura, secondo la reazione (1.21):



Esistono due principali tipologie di catalizzatori che sono normalmente usati per la shift conversion, ed il loro utilizzo, dipende dalla temperatura alla quale è condotta la reazione. Il catalizzatore ad alta temperatura è tipicamente a base di cromo con ossido di ferro come promotore, ed è attivo in un campo di temperatura tra 340 e 510 °C. Tipiche preparazioni del catalizzatore contengono dal 70 all'80% di ossido ferrico e tra il 5 ed il 15% di ossido cromico, e sono disponibili in elementi di diverse dimensioni; questo tipo di catalizzatore è praticamente indifferente ai composti dello zolfo. Catalizzatori che operano invece a bassa temperatura contengono tipicamente rame e zinco e sono efficaci in un campo di temperatura che va da 175 a 340 °C. Sono di solito usati dove si richiede una bassa concentrazione di monossido di carbonio nei gas. Hanno lo svantaggio di essere estremamente sensibili all'avvelenamento causato dai composti dello zolfo (o da silice e cloruri), pertanto il gas deve essere preventivamente desolfurato prima di venire a contatto con il catalizzatore. Poiché l'equilibrio della reazione di shift è favorito dalle basse temperature, utilizzando questi catalizzatori è possibile una conversione quasi completa (dell'ordine del 99%) del monossido di carbonio.

Inoltre, poiché i catalizzatori a bassa temperatura sono più costosi di quelli ad alta temperatura e raggiungono più lentamente le condizioni di equilibrio, sistemi più economici si avvalgono di solito di una preparazione che combina entrambi i catalizzatori, usando un sistema di raffreddamento del gas tra uno stadio e l'altro. Si raggiungono conversioni tra l'80 ed il 95% nello stadio ad alta temperatura, mentre il resto del CO è convertito nello stadio finale a bassa temperatura.

In tempi recenti sono stati sviluppati catalizzatori innovativi a base di metalli pregiati che consentono di operare in campi di temperatura più elevati e con velocità spaziali pure più elevate.

Un potenziale inconveniente del processo di shift conversion riguarda la formazione di idrocarburi secondo il processo Fischer-Tropsch. Questo accade principalmente alle alte temperature ed è favorito dall'aumento del rapporto CO/CO₂ e dalla diminuzione del rapporto fra vapore e gas. Effetti secondari delle reazioni di Fischer-Tropsch sono la formazione di sottoprodotti indesiderati e la deposizione di carbonio nel catalizzatore.

2. Modellazione dell'impianto di condizionamento e purificazione del syngas

La separazione di H₂S e CO₂ da un gas di sintesi può avvenire secondo diverse logiche di processo che sono caratterizzate dalla posizione nell'impianto nel quale si effettua la fase di rimozione. Infatti i processi di separazione dell'H₂S e della CO₂ possono essere posizionati a monte di una eventuale sezione di potenza (pre-combustion) e, comunque, subito dopo la sezione di gassificazione, ovvero a valle della sezione di potenza (post-combustion). Inoltre per la CO₂ si può prevedere anche la rimozione all'interno della stessa sezione di potenza attraverso sistemi avanzati basati su cicli semi-chiusi e combustione con ossigeno puro (oxy-combustion).

Quando la rimozione avviene subito a valle della sezione di gassificazione, il syngas, attraverso una serie di processi, viene trasformato in un combustibile costituito per la maggior parte da idrogeno. Nel caso invece che la rimozione avvenga a valle della sezione di potenza, i gas reflui vengono trattati con un processo di assorbimento, tipicamente chimico, date le maggiori portate e la bassa concentrazione delle impurità del gas da rimuovere.

La prima soluzione è particolarmente adatta ad esempio negli impianti IGCC, perché il combustibile si trova in forma gassosa e, talvolta, ad elevata pressione, e questo favorisce i processi di assorbimento. Inoltre le portate volumetriche del gas di sintesi sono molto minori di quelle dei gas reflui perciò questa scelta comporta la realizzazione di impianti meno costosi e ingombranti.

2.1 Schema dell'impianto di condizionamento e purificazione del gas di sintesi

Il sistema di condizionamento del gas di sintesi considerato nel presente rapporto tratta un syngas grezzo proveniente da un gassificatore di tipo "updraft" (a letto fisso in controcorrente con alimentazione del carbone dall'alto) di tecnologia Wellman-Galusha.

Le analisi sono state effettuate assumendo che esso venga alimentato sia con carbone Sulcis a elevato tenore di zolfo, sia con un carbone estero (sudafricano) a ridotto contenuto di zolfo, le cui analisi elementare ed approssimata sono riportate nelle tabelle 2.1 e 2.2.

Tabella 2.1. Analisi Elementare del carbone.

Composizione massica %	SULCIS	SUDAFRICANO
C	53.17	65.84
H	3.89	3.71
O	6.75	5.35
N	1.29	1.50
S	5.98	0.55
Cl	0.10	0.05
Umidità	11.51	8.00
Ceneri	17.31	15.00

Tabella 2.2. Analisi Approssimata del carbone.

Composizione massica %	SULCIS	SUDAFRICANO
Carbonio fisso	32.60	54.00
Materia volatile	38.58	23.00
Umidità	11.51	8.00
Ceneri	17.31	15.00
LHV MJ/kg	21.68	25.04

Nelle tabelle 2.3 e 2.4 sono indicate le composizioni della materia volatile e dei gas da volatili e le caratteristiche dell'aria e del vapore in ingresso al gassificatore.

Tabella 2.3. Composizione materia volatile.

Composizione volatili (% wt)	SULCIS	SUDAFRICANO
Acqua	5.00	15.00
TAR	65.00	50.00
Gas volatili	30.00	35.00
Comp. gas volatili (%vol)	SULCIS	SUDAFRICANO
CO	33.03	9.73
CO ₂	7.01	2.06
H ₂	33.07	71.07
CH ₄	26.89	17.19

Tabella 2.4. Caratteristiche aria e vapore.

Vapore	SULCIS	SUDAFRICANO
Temperatura	120 °C	120 °C
Pressione	1.30 bar	1.30 bar
Rapporto massico vapore/carbone	0.26	0.34
Aria	SULCIS	SUDAFRICANO
Temperatura	20 °C	20 °C
Pressione	1.30 bar	1.30 bar
Rapporto massico ossigeno/carbone	0.414	0.559
Rapporto massico aria/carbone	1.80	2.43

Tabella 2.5. Caratteristiche del syngas depolverizzato per carbone Sulcis e sudafricano.

	Sulcis	sudafricano
Portata	3 kg/s	3 kg/s
Temperatura	300 °C	300 °C
PCI	6.94 MJ/kg	6.28 MJ/kg
Composizione molare syngas		
CO	0.279	0.294
CO ₂	0.033	0.028
H ₂	0.177	0.190
N ₂	0.391	0.418
CH ₄	0.033	0.013
H ₂ S	0.013	900 ppm
COS	0.001	50 ppm
Ar	0.005	0.005
H ₂ O	0.070	0.050

La gassificazione viene effettuata alla pressione atmosferica con aria e il syngas, dopo la depolverizzazione, presenta le caratteristiche riportate nella tabella 2.5. Il syngas in uscita dalla sezione di gassificazione è principalmente composto da CO idrogeno e azoto. La composizione del syngas in uscita è molto simile per i due carboni, con il gas di sintesi da carbone sudafricano che presenta una maggiore diluizione con azoto per la maggiore introduzione di aria nel gassificatore. La differenza sostanziale la si individua nella frazione molare dell'H₂S, che per il gas di sintesi da gassificazione del carbone Sulcis, ad alto tenore di zolfo, è circa 14-15 volte superiore rispetto a quella da gassificazione del carbone sudafricano.

Il metodo di purificazione del syngas considerato si basa su processi di assorbimento di tipo chimico. Questa scelta è stata condizionata dalla necessità di trattare un gas di sintesi proveniente da un impianto di gassificazione operante a pressione atmosferica e quindi i processi con solventi fisici o misti sarebbero stati meno efficaci o meno economici.

Il sistema di condizionamento e purificazione è costituito da tre sezioni principali: la sezione di rimozione dell'H₂S (Hydrogen Sulfide Separation, HSS), la sezione di shift-conversion (Shift Conversion, SC) e la sezione di rimozione della CO₂ (Carbon Dioxide Separation, CDS).

Il syngas da condizionare arriva alla sezione HSS alla temperatura di uscita del gassificatore, viene raffreddato prima dell'ingresso all'assorbitore e all'interno di questo viene depurato dell'H₂S e di parte della CO₂. A valle della sezione di desolfurazione il syngas viene sottoposto, nella sezione SC, ad un processo di shift-conversion con vapore, grazie al quale il CO contenuto nel syngas viene convertito in CO₂, arricchendo al tempo stesso il syngas di idrogeno. Dopo il processo di shift-conversion, il syngas entra nella sezione CDS, dove viene rimossa la CO₂, per la quale, dopo la liquefazione per compressione, si prevede lo stoccaggio come destinazione finale. Il syngas in uscita dall'impianto di condizionamento e di purificazione

è composto principalmente da idrogeno e azoto (gassificazione con aria), da modeste quantità di CH₄, da basse quantità di CO₂ e Ar e da tracce di elementi in parte derivanti da trasformazioni incomplete.

2.2 Modellazione e analisi dei processi

La necessità di depurare il syngas e di sottoporlo al processo di shift-conversion per ottenere idrogeno, richiede lo studio di diverse sezioni, talvolta non convenzionali e l'assunzione di parametri operativi per i singoli processi. Da ciò deriva l'esigenza di condurre una analisi dettagliata dei singoli processi attraverso un modello di simulazione dedicato allo studio dei processi di condizionamento del gas di sintesi.

Lo studio dei processi richiede un adeguato supporto per il calcolo, che permetta di valutare il comportamento delle varie sezioni dell'impianto di condizionamento in campi di funzionamento anche differenti da quelli convenzionali. Allo scopo il software utilizzato deve disporre di adeguati modelli che consentano di simulare un'ampia categoria di processi, di un sistema di calcolo delle proprietà chimiche e fisiche delle specie interessate ai processi, di modelli accurati per la simulazione dei componenti dell'impianto, oltre alle caratteristiche generali di un simulatore software, come la stabilità e la robustezza del solutore, l'interfaccia utente facilmente gestibile, la possibilità di integrare il sistema con routines definite dall'utente, ecc..

In ordine a tali esigenze, per l'analisi del sistema di condizionamento e di purificazione del gas di sintesi si è fatto ricorso al software commerciale Aspen PlusTM, che consente di studiare il comportamento dell'impianto con un sufficiente grado di accuratezza.

La simulazione dei processi chimici succitati pone diversi problemi perché tratta sistemi a parametri distribuiti e lo studio fa necessariamente ricorso a modelli approssimati, con conseguente limitazione del campo di validità. In generale non è possibile effettuare la simulazione di un impianto reale in un'unica soluzione, ma occorre individuare diverse sezioni, reali e fittizie, collegate tra loro da flussi di materia ed energia, e studiare ognuna indipendentemente dalle altre. Ciò comporta il ricorso ad una procedura iterativa per la determinazione del funzionamento dell'intero impianto, con un aggiustamento progressivo dei flussi di energia e materia di collegamento tra le diverse sezioni. La stabilità del procedimento dipende da numerosi fattori, quali la dimensione e la complessità dell'impianto, la tipologia dei processi che hanno luogo nelle singole sezioni, il metodo numerico utilizzato per la ricerca della soluzione, etc. Spesso la convergenza dipende strettamente dalla disponibilità di una valida soluzione di primo tentativo.

Di seguito vengono descritte le problematiche affrontate relativamente alla simulazione dei processi, e le potenzialità offerte al riguardo dal software Aspen Plus.

2.2.1 Simulazione dell'impianto di condizionamento del gas di sintesi

L'impianto di condizionamento è formato da diverse sezioni sviluppate e analizzate separatamente per semplificare la ricerca di una soluzione ottimale. In particolare si pone il problema di studiare in dettaglio il processo di assorbimento dei gas acidi e di shift-conversion.

Dato l'elevato numero di incognite del problema, esso non può essere risolto in una unica soluzione, ma occorre procedere, come detto, per passi successivi, fissando talvolta per alcuni parametri opportuni valori di primo tentativo. Lo studio dell'intero processo di condizionamento viene quindi scisso in più sotto-problemi, riducendo all'essenziale l'integrazione tra singoli processi. L'integrazione può essere presa in considerazione successivamente, dopo aver fissato i parametri operativi dei singoli processi, e comunque la ricerca di una soluzione ottimale, o anche quasi ottimale, presenta non poche difficoltà, così come è difficoltoso definire

una strategia di ricerca di tale soluzione. In generale, al crescere del livello di integrazione, aumenta la complessità del problema generale e, conseguentemente, l'onere di calcolo richiesto per la ricerca della soluzione.

Tuttavia spesso l'integrazione, oggetto del problema di ottimizzazione, consiste in uno scambio di energia termica a bassa temperatura, utilizzando vapore o acqua come vettore. Di norma in un impianto industriale una quota di energia a bassa temperatura viene dispersa nell'ambiente, non essendo conveniente o possibile un suo recupero integrale, quindi è possibile progettare le singole sezioni assumendo inizialmente, se del caso, di poter disporre di calore a bassa temperatura, senza indicare da quale sezione dell'impianto questa energia debba essere prelevata. In questo modo i singoli processi presentano parametri di funzionamento più vicini a quelli di un'integrazione ottimale, facilitando quindi la successiva ricerca dell'ottimo globale procedendo all'integrazione vera e propria.

Nell'impianto di condizionamento del gas di sintesi sono state sviluppate separatamente le seguenti sezioni principali: sezione di rimozione dell' H_2S , sezione di shift conversion del CO e sezione di rimozione della CO_2 .

Per tutti questi processi sono stati adottati modelli di funzionamento a regime e all'equilibrio. L'approccio normalmente utilizzato per lo studio di tali processi è di tipo modulare, con i vari componenti dell'impianto rappresentati con altrettanti moduli, simulati mediante un modello che riproduca una relazione ingresso-uscita mentre i singoli moduli scambiano flussi di massa e di energia attraverso i collegamenti reciproci.

Per la ricerca della soluzione viene assegnata una soluzione di primo tentativo a ciascun modulo, e poi, in base a tutte le relazioni ingresso-uscita dei singoli moduli si arriva al raggiungimento della convergenza. Se il processo non prevede dei loop o cicli di calcolo, la ricerca della soluzione è relativamente agevole, mentre, se sono presenti cicli iterativi, la soluzione viene trovata iterando l'analisi di tutti i moduli del processo fino a convergenza. Spesso assumono importanza cruciale la strategia e i parametri dell'algoritmo di ricerca.

2.2.2 Il software ASPEN™ Plus

Il software commerciale ASPEN™ è stato utilizzato per la simulazione di tutti i processi di condizionamento del gas di sintesi. Aspen Plus utilizza un approccio modulare per la definizione e il calcolo dei processi, ed è disponibile al suo interno una libreria di modelli che permette di riprodurre la maggior parte dei processi chimici. Le funzioni dei singoli modelli sono integrabili con procedure in linguaggio Fortran gestibili all'interno dello stesso ambiente software o come routines esterne. È possibile, inoltre, utilizzare moduli definiti dall'utente, inglobando in questo modo anche interi processi precedentemente sviluppati. Questa caratteristica è particolarmente utile per quei componenti dell'impianto, come ad esempio il gassificatore, per i quali non è disponibile un modello specifico nella libreria; essa riduce inoltre la complessità numerica del problema agevolando la ricerca della soluzione.

I moduli devono essere collegati tra loro attraverso "stream" di materia e opzionalmente di energia (calore e lavoro). Gli stream di materia prevedono un numero massimo di tre substream, in cui fluiscono separatamente i fluidi con i solidi in equilibrio di fase, i solidi di composizione nota (solidi convenzionali), e i solidi di cui non è nota la composizione (solidi non convenzionali). La presenza di più substream aumenta l'onere di calcolo della simulazione, quindi è opportuno limitare il loro numero. Per agevolare la definizione di nuovi stream, è possibile raggrupparli in classi, ciascuna caratterizzata da un numero specifico di substream.

Per ridurre ulteriormente la complessità numerica della simulazione, lo schema generale del processo simulato può essere suddiviso in sezioni, ciascuna delle quali viene trattata dal solutore generale

separatamente dalle altre. Dal punto di vista analitico, questo porta a scindere un unico sistema di equazioni, che descrive l'intero processo, in tanti sistemi quante sono le sezioni. Tale divisione in più insiemi di equazioni, riduce la complessità del problema, che cresce rapidamente con il numero di variabili e di equazioni.

Le specie chimiche che intervengono nel processo sono definite insieme alle altre caratteristiche fondamentali del processo, come il sistema di unità di misura, lo schema funzionale, le opzioni per la presentazione dei risultati della simulazione. Le proprietà costanti delle specie chimiche vengono caricate dalla banca dati allegata al software, insieme ai coefficienti che rendono possibile il calcolo delle interazioni tra le specie chimiche selezionate.

Il calcolo delle proprietà termodinamiche dei componenti viene effettuato con i metodi (METHODS), che consistono in un insieme di equazioni di stato, coefficienti e modelli. All'apertura di un nuovo processo viene definito un metodo di base, che è assegnato come default per tutti i nuovi moduli, ma che può essere sovrascritto con un metodo selezionato specificamente per una sezione o per un singolo modulo.

Sono disponibili due tipi di metodi per il calcolo delle proprietà termodinamiche: quelli basati sull'equazione di stato e quelli basati sui coefficienti di attività. Nella pratica, la relazione più importante da risolvere nella simulazione di un processo, è quella di equilibrio tra due fasi, in particolare quella tra liquido e vapore. La relazione generale di tale equilibrio, relativamente ad una qualunque miscela bifase, ha la seguente espressione:

$$f_i^l = f_i^v \quad (2.1)$$

dove il pedice i indica il generico componente della miscela, essendo f_i^l e f_i^v la fugacità della fase liquida e della fase vapore, rispettivamente.

Nei metodi basati sull'equazione di stato, le fugacità che compaiono nella (2.1) sono espresse in termini di coefficienti di attività, secondo le relazioni:

$$\begin{cases} f_i^v = \phi_i^v y_i p \\ f_i^l = \phi_i^l x_i p \end{cases} \quad (2.2)$$

dove ϕ_i^v rappresenta il coefficiente di attività della fase vapore, ϕ_i^l il coefficiente di attività della fase liquida, x_i la frazione molare della fase liquida, y_i la frazione molare della fase vapore e p la pressione.

Nelle miscele con comportamento ideale, che sono costituite da un soluto disciolto in basse concentrazioni in un solvente, e che seguono la legge di Raoult, i coefficienti di attività hanno valore unitario e, per uno stesso componente, la frazione molare nella fase liquida è uguale alla frazione molare nella fase vapore. Una migliore approssimazione è data dalla legge di Henry, che assegna ai coefficienti di attività un valore costante, definendo un legame di proporzionalità tra le frazioni molari nelle due fasi, essendo il coefficiente di proporzionalità definito in base ai componenti della miscela. In generale la legge di Henry perde di validità al crescere della concentrazione del soluto, e il campo di validità dipende dai componenti che costituiscono la miscela. Per miscele che si discostano sensibilmente dalle condizioni di idealità, il coefficiente di attività deve essere calcolato in base alle condizioni termodinamiche. A tal proposito il simulatore utilizza la seguente relazione:

$$\ln \phi_i^{v,l} = -\frac{1}{RT} \int_{\infty}^{V_{v,l}} \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} - \frac{RT}{V_{tot}} \right) dV_{tot} - \ln z_m^{v,l} \quad (2.3)$$

essendo p la pressione, R la costante del gas, T la temperatura assoluta, V_{tot} il volume totale e z_m il fattore di comprimibilità.

Nota, quindi, l'equazione di stato rappresentata nella (2.3) dalla variabile p , si possono scrivere le relazioni per l'equilibrio di fase. In modo analogo possono essere determinate tutte le altre proprietà termodinamiche. Per valutare lo scostamento dalle condizioni di gas ideale si fa riferimento, per l'entalpia, per l'entropia e per l'energia di Gibbs rispettivamente, alle equazioni:

$$H_m - H_m^{\text{ig}} = - \int_{\infty}^V \left(p - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \left(\frac{V}{V^{\text{ig}}} \right) + T S_m - S_m^{\text{ig}} + RT Z_m - 1 \quad (2.4)$$

$$S_m - S_m^{\text{ig}} = - \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{V} \right] dV + RT \ln \left(\frac{V}{V^{\text{ig}}} \right) \quad (2.5)$$

$$G_m - G_m^{\text{ig}} = - \int_{\infty}^V \left(p - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \left(\frac{V}{V^{\text{ig}}} \right) + RT Z_m - 1 \quad (2.6)$$

Il volume molare si valuta esplicitando l'equazione di stato $p(T, V_m)$. L'apice "ig" (ideal gas) indica le proprietà in condizioni di gas ideale. L'entalpia molare del gas ideale viene calcolata con la relazione:

$$H_m^{\text{ig}} = \sum_i y_i \left[\Delta_f H_i^{\text{ig}} + \int_{T_0}^T C_{p,i}^{\text{ig}}(T) dT \right] \quad (2.7)$$

essendo $C_{p,i}^{\text{ig}}$ la capacità termica del gas ideale, $\Delta_f H_i^{\text{ig}}$ l'entalpia di formazione a 298,15 K e 101325 Pa, e T_0 la temperatura di riferimento pari a 298,15 K.

In modo analogo si ricavano le altre proprietà termodinamiche del gas ideale. Dalle funzioni differenza (2.4), (2.5) e (2.6) si possono ricavare le proprietà della fase liquida e della fase vapore, in base alle relazioni:

$$H_m^v = H_m^{\text{ig}} + H_m^v - H_m^{\text{ig}} \quad (2.8)$$

$$H_m^l = H_m^{\text{ig}} + H_m^l - H_m^{\text{ig}} \quad (2.9)$$

$$G_m^v = G_m^{\text{ig}} + G_m^v - G_m^{\text{ig}} \quad (2.10)$$

$$G_m^l = G_m^{\text{ig}} + G_m^l - G_m^{\text{ig}} \quad (2.11)$$

$$S_m^v = S_m^{\text{ig}} + S_m^v - S_m^{\text{ig}} \quad (2.12)$$

$$S_m^l = S_m^{\text{ig}} + S_m^l - S_m^{\text{ig}} \quad (2.13)$$

Nei metodi basati sui coefficienti di attività, la fugacità della fase vapore si calcola ancora mediante la prima delle (2.2) e la (2.3), mentre la fugacità della fase liquida si calcola con la seguente relazione:

$$f_i^l = x_i \gamma_i f_i^{*,l} \quad (2.14)$$

essendo $f_i^{*,1}$ la fugacità della specie i-esima pura e γ_i il coefficiente di attività della specie i-esima, che viene calcolato con un modello specifico.

Il calcolo delle proprietà termodinamiche avviene in modo diverso per la fase vapore e per la fase liquida. Le proprietà della fase vapore vengono calcolate in base all'equazione di stato, con una procedura identica a quella utilizzata nei metodi basati sull'equazione di stato, mentre le seconde vengono calcolate utilizzando la seguente relazione per l'entalpia della miscela:

$$H_m^l = \sum_i x_i H_i^{*,v} - \Delta_{\text{vap}} H_i^* + H_m^{E,l} \quad (2.15)$$

essendo $H_i^{*,v}$ l'entalpia della fase vapore del componente i puro, $\Delta_{\text{vap}} H_i^*$ entalpia di vaporizzazione del componente i-esimo e $H_m^{E,l}$ l'eccesso di entalpia della fase liquida, definita dalla seguente relazione:

$$H_m^{E,l} = -RT^2 \sum_i x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \quad (2.16)$$

Viene utilizzata inoltre la seguente relazione per l'energia di Gibbs:

$$G_m^l = G_m^v - RT \sum_i \ln \phi_i^{*,1} + G_m^{E,l} \quad (2.17)$$

essendo G_m^l l'eccesso di energia di Gibbs della fase liquida:

$$G_m^{E,l} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.18)$$

e si utilizza la seguente relazione per l'entropia:

$$S_m^l = \frac{1}{T} H_m^l - G_m^l \quad (2.19)$$

La densità è calcolata per mezzo di relazioni empiriche.

I metodi basati sull'equazione di stato sono adatti allo studio di casi ideali o con scostamenti limitati rispetto all'idealità, ma soprattutto permettono di studiare con sufficiente precisione sistemi con pressioni elevate, laddove i metodi basati sui coefficienti di attività non sono attendibili per pressioni superiori a 10 bar.

È possibile definire proprietà specifiche per alcuni componenti, di cui non è nota la composizione (solidi non convenzionali), e che vengono trattati dal simulatore sulla base di alcune caratteristiche assegnate. Un esempio di tali componenti è rappresentato dal carbone, di cui bisogna assegnare il potere calorifico, la capacità termica e la composizione elementare.

I modelli di componenti disponibili nell'apposita libreria sono raggruppati in base alla tipologia: mixer/splitter, separatori, scambiatori di calore, colonne, reattori, manipolatori numerici dei flussi, apparecchi per il trattamento dei solidi, modelli definiti dall'utente. Il software è finalizzato alla simulazione dei processi chimici, in particolare petrolchimici, quindi è stata rivolta un'attenzione maggiore alla definizione di componenti standard per la simulazione delle colonne, dei reattori e di componenti per la manipolazione dei solidi, mentre i modelli dei componenti come i compressori e le turbine sono molto elementari, e non permettono, per esempio, di effettuare lo studio in condizioni di lavoro fuori progetto (off-design). In particolare, i modelli delle colonne comprendono procedure dedicate per la determinazione dei parametri di progetto, con notevole vantaggio per il dimensionamento del processo.

Il problema della convergenza viene trattato dal software in una sezione specifica. Il solutore generale ricorre a sei diversi metodi di ricerca della soluzione: di Wegstein, per sostituzione, della secante, di Broyden, di Newton e dei minimi quadrati. La definizione di un processo determina spesso la creazione di relazioni implicite che devono essere risolte con una procedura iterativa. Questo avviene nel caso di cicli chiusi all'interno del processo, ma anche quando si ricorre ad una procedura automatica per l'ottimizzazione di qualche parametro operativo, o per i dati di progetto di qualche componente. Il programma assegna di default il metodo per la ricerca della soluzione, in base alla tipologia del ciclo e al livello di annidamento, ma è possibile modificare questa assegnazione, insieme ai parametri dell'algoritmo fissati dal programma. È inoltre possibile stabilire la sequenza con cui devono essere risolti i singoli moduli e quali siano le variabili di riferimento per la convergenza.

In un'altra sezione è possibile definire dei moduli di ottimizzazione di alcuni parametri del processo, routines in linguaggio Fortran per l'integrazione delle funzioni svolte dai moduli o per indirizzare la ricerca della soluzione da parte del solutore generale. Infine, una sezione di analisi permette di effettuare l'esecuzione in modalità batch di una serie di casi di interesse, con la possibilità di effettuare comodamente analisi di sensitività rispetto a parametri prefissati, caratteristica molto utile nella ricerca di soluzioni ottimali del processo studiato.

3. Sistema di purificazione e condizionamento del gas di sintesi

Nella maggior parte degli impianti di gassificazione attualmente operativi, il sistema di condizionamento del syngas è basato sull'impiego di processi a bassa temperatura, da tempo disponibili a livello commerciale ed ampiamente utilizzati nella comune pratica industriale. Il loro svantaggio principale è rappresentato dalla notevole complessità dell'impianto (che utilizza, peraltro, processi chimici, di uso non comune negli impianti di potenza convenzionali) e dalle apprezzabili perdite energetiche dovute agli scambi termici, alla inevitabile presenza di condense, ecc.

In questo paragrafo è descritto nel dettaglio lo schema generale dell'impianto di purificazione e trattamento del gas di sintesi oggetto del presente studio. Il syngas grezzo proveniente dal gassificatore entra nella sezione di rimozione dei composti organici dello zolfo, nella fattispecie di H_2S e di COS , che devono essere rimossi prima della sezione di shift-conversion, per evitare l'avvelenamento dei catalizzatori. Infatti i catalizzatori normalmente utilizzati per il processo di shift tollerano la presenza di composti dello zolfo solo in ridotte quantità, pertanto è necessario collocare la sezione di shift a valle del processo di desolforazione. Questo rappresenta un grosso svantaggio, perché la temperatura del syngas deve essere abbassata fino a valori tipici del processo di desolforazione, per essere poi riportata alla temperatura del processo di shift. Recentemente sono stati sperimentati catalizzatori che non risentono della presenza nel syngas dei composti dello zolfo, ma essi sono comunque caratterizzati da costi elevati che non sempre ne giustificano l'utilizzo. Prima di entrare nella colonna di assorbimento per la rimozione dell' H_2S , il gas di sintesi subisce un processo di idrolisi, in un apposito reattore catalitico, in cui il solfuro di carbonile (COS) reagisce con l'acqua formando solfuro di idrogeno (H_2S) e anidride carbonica (CO_2) secondo la reazione (Cfr. 1.20):



Questa conversione, che di solito avviene a temperatura di circa $300\text{ }^\circ\text{C}$, viene eseguita perché la maggior parte dei processi di purificazione rimuovono con maggiore efficacia l'idrogeno solforato (efficienza di rimozione superiore al 98-99%) rispetto al solfuro di carbonile (efficienza di rimozione pari a circa il 20%). Dopo la sezione di idrolisi il syngas viene raffreddato prima di entrare nella colonna di assorbimento, dove avviene la rimozione dell' H_2S e di parte della CO_2 attraverso l'utilizzo di un solvente chimico (MDEA). Il solvente ricco viene prelevato dal fondo della colonna di assorbimento e inviato alla colonna di rigenerazione nella quale avviene lo stripping dei gas acidi, con il ricircolo del solvente povero alla colonna di assorbimento. L' H_2S , dopo essere stato deidratato al fine di garantire il recupero dell'acqua da reintegrare nel solvente, viene inviato ad un processo Claus per il recupero dello zolfo elementare. Il syngas depurato, dopo il processo di assorbimento viene riscaldato sino alla temperatura operativa della sezione di shift-conversion. Il processo di conversione è governato dalla reazione:



La sezione prevede due reattori posti in serie, il primo operante ad alta temperatura (intorno a $350\text{ }^\circ\text{C}$), il secondo a bassa temperatura (circa $200\text{ }^\circ\text{C}$).

Dopo la sezione di shift conversion il syngas grezzo entra in uno scambiatore gas-gas dove cede energia termica al syngas uscente dalla colonna di assorbimento della CO_2 , che presenta parametri operativi simili a quelli della colonna di assorbimento dell' H_2S , ma utilizza un solvente differente (monoetanolamina, MEA), e quindi viene ulteriormente raffreddato in un opportuno scambiatore. Il solvente utilizzato nella

colonna di assorbimento della CO₂ viene rigenerato in un processo di stripping e quindi ricircolato alla colonna di assorbimento stessa. La CO₂ estratta dal syngas può essere quindi liquefatta e stoccata ad esempio in siti geologici.

Di seguito verranno analizzate nel dettaglio le trasformazioni subite dal syngas nelle diverse sezioni dell'impianto per valutare le prestazioni al variare di alcuni parametri.

3.1 Analisi delle prestazioni della sezione di separazione dei composti organici dello zolfo

Normalmente il solfuro di idrogeno e l'anidride carbonica presenti nel syngas vengono rimossi selettivamente in due processi distinti, che utilizzano, come detto, la stessa tecnologia di assorbimento, sfruttando la maggiore propensione del solfuro di idrogeno a passare in soluzione. La selettività si riduce, però, quando la pressione parziale dell'anidride carbonica nel gas è maggiore di quella dell'H₂S, come risulta per i processi di condizionamento del gas di sintesi, in particolare il rapporto molare tra l'anidride carbonica e il solfuro di idrogeno è pari a circa 1,7 per il carbone Sulcis e a ben 35 per il carbone estero sudafricano. In queste condizioni, qualora si voglia recuperare lo zolfo dai gas acidi per mezzo di un processo di tipo Claus, bisogna verificare che la concentrazione in volume dell'H₂S nel flusso di gas acidi in uscita dalla sezione, non sia inferiore al 20%. Per evitare di ottenere concentrazioni inferiori si è aumentata la percentuale in peso dell'ammina nel solvente, operazione che comporta una maggiore selettività rispetto al solfuro di idrogeno. Separando efficacemente il solfuro di idrogeno dal syngas, una grande quantità di anidride carbonica si ritrova miscelata ai gas separati e, se questi devono essere sottoposti al processo Claus, sarebbe opportuno non effettuare il processo SCOT di trattamento dei gas di coda, e comunque evitare il ricircolo finale dei gas al processo Claus, che porterebbe ad un ulteriore aumento della concentrazione di anidride carbonica rispetto alla concentrazione di H₂S.

3.1.1 Processo di assorbimento e rigenerazione del solvente

Il syngas proveniente dal gassificatore, dopo essere stato trattato in una sezione di purificazione dalle polveri, entra nel reattore di idrolisi catalitica (assunto adiabatico) a una temperatura di circa 300 °C, per la trasformazione del solfuro di carbonile presente nella corrente. Pur essendo la reazione leggermente esotermica, a causa della ridotta quantità di COS presente nel syngas la temperatura rimarrà pressoché costante all'uscita del reattore di idrolisi.

A valle del reattore di idrolisi è presente una colonna di assorbimento per la rimozione dell'anidride carbonica e del solfuro di idrogeno, che utilizza solventi a base di ammine o di carbonati di sodio e potassio. Le ammine utilizzate possono essere primarie (MEA, DGA), secondarie (DEA, DIPA), terziarie (TEA, MDEA) o loro miscele.

L'anidride carbonica e il solfuro di idrogeno si legano alle molecole di ammina creando un composto chimico la cui stabilità decresce passando dalle ammine primarie alle ammine terziarie. Ad un legame stabile corrisponde un maggiore potere assorbente, e di conseguenza vengono richieste minori quantità di solvente, ma di contro aumenta l'energia richiesta per la rigenerazione. Inoltre, come detto, le ammine sono corrosive nei confronti dei materiali utilizzati negli impianti, e il potere corrosivo è massimo per le ammine primarie, minimo per quelle terziarie.

L'elevata corrosività pone un limite alla concentrazione di ammina ammissibile nella soluzione acquosa che si utilizza come solvente, a meno di aggiungere la soluzione con composti che inibiscono la corrosione. Esistono anche additivi in grado di ridurre l'energia di rigenerazione del solvente, senza compromettere il

comincia a riscaldarsi. Nel reboiler posizionato nella sezione inferiore della colonna viene fornita energia termica al solvente. Il calore rompe i legami tra l'ammina e i gas acidi che vengono rilasciati e risalgono lungo la colonna. Nella sezione superiore della colonna è presente un condensatore in cui viene condensata la frazione di acqua e ammina evaporata assieme ai gas acidi, che viene ricircolata nella colonna. Il consumo di ammina è molto ridotto, data la pressione di vapore molto bassa, ma occorre comunque prevedere una portata di ripristino, a causa della formazione di sali che non si decompongono con le temperature del rigeneratore. Considerato l'alto costo delle ammine, nei processi industriali di separazione dell' H_2S spesso è previsto uno specifico processo (reclaimer) per il recupero delle ammine da tali sali, mediante decomposizione termica.

Il solvente rigenerato viene estratto dal fondo della colonna alla temperatura di reboiling. Dopo aver ceduto calore al solvente ricco, il solvente povero, viene miscelato con la portata di reintegro proveniente dal condensatore della colonna di rigenerazione. Il solvente povero viene ulteriormente raffreddato, prima della colonna di assorbimento, fino alla temperatura operativa, di norma leggermente maggiore della temperatura del syngas in ingresso alla colonna di assorbimento. La differenza di temperatura tra il syngas e il solvente varia da 5 a 10 °C, questa differenza aumenta la capacità di assorbimento del solvente nei confronti del syngas.

I gas acidi uscenti alla sezione superiore dello stripper, subiscono un processo di flashing in un apposito componente per separare l'acqua, che verrà successivamente reintegrata alle ammine riciclate nella colonna di assorbimento.

3.1.2 Analisi delle prestazioni della sezione di desolfurazione

L'analisi delle prestazioni della sezione di desolfurazione è stata condotta al variare dei principali parametri operativi al fine di valutare la portata di solvente e la potenza termica richiesta dal reboiler nella colonna di stripping necessarie per ottenere i valori richiesti del grado di rimozione di H_2S dal gas di sintesi.

I principali parametri operativi considerati nel sistema sono:

- Tipologia di Ammina;
- Concentrazione di ammina nel solvente;
- Temperatura del solvente in ingresso alla colonna di assorbimento;
- Temperatura del syngas in ingresso alla colonna di assorbimento;
- Rapporto molare H_2S /ammina nella soluzione povera in ingresso;
- Rapporto molare CO_2 /ammina nella soluzione povera in ingresso;
- Numero di stadi assorbitori;
- Numero di stadi desorbitori;
- Reflux Ratio nel desorbitore.

Dalle precedenti osservazioni risulta evidente come in un impianto di condizionamento del gas di sintesi proveniente da gassificazione a pressione atmosferica l'impianto di desolfurazione debba essere basato su processi di assorbimento chimico con ammine.

Tra le ammine la scelta è ricaduta sulla metil-dietanol-ammina (MDEA) in quanto essa assicura un assorbimento selettivo di H_2S e CO_2 ed inoltre è un'ammina non corrosiva. Tuttavia all'equilibrio la MDEA assorbe contestualmente H_2S e CO_2 e il syngas in uscita dalla sezione risulta pertanto quasi completamente privo di H_2S e CO_2 . Peraltro in condizioni reali l'assorbimento della CO_2 è penalizzato dalla cinetica e

pertanto al fine di simulare il comportamento reale sarà necessario introdurre un'efficienza di piatto o efficienza di Murphree che possa tenere conto delle caratteristiche dinamiche dell'assorbimento.

Un aumento della concentrazione di MDEA nella soluzione povera in ingresso all'assorbitore comporta una riduzione dell'energia specifica di rigenerazione del solvente, ma anche un aumento della portata di solvente in circolo nella sezione di desolfurazione. La portata di solvente richiesta in funzione della concentrazione dell'MDEA in peso presenta un minimo in corrispondenza di un valore pari al 47%, valore per il quale si ha una dissociazione completa delle ammine. Per concentrazioni di MDEA superiori aumenta in maniera marcata la portata di solvente richiesta per raggiungere il livello di rimozione desiderato in quanto nella soluzione non è presente la quantità d'acqua necessaria a garantire la dissociazione completa delle ammine. Il calore richiesto per la rigenerazione del solvente è invece decrescente all'aumentare della concentrazione di ammine nel solvente povero. Questo andamento è dovuto alla minore portata d'acqua presente nella soluzione ricca, all'interno della colonna di rigenerazione. In ragione di queste considerazioni nelle successive analisi si è stabilito di effettuare la separazione dell'H₂S considerando una soluzione povera in ingresso all'assorbitore avente una frazione massica di MDEA pari al 50%.

In tabella 3.1 vengono riportate le principali caratteristiche del gas di sintesi (portata, temperatura, potere calorifico inferiore e composizione molare) per i due carboni considerati nell'analisi in oggetto (Sulcis e sudafricano) sia all'uscita della sezione di gassificazione che all'ingresso della sezione di desolfurazione dopo che il gas di sintesi ha subito i processi di idrolisi e di raffreddamento.

Tabella 3.1. Composizione del syngas in ingresso alla sezione di desolfurazione.

	Sulcis		sudafricano	
	Syngas a valle gassificazione	Syngas a monte desolfurazione	Syngas a valle gassificazione	Syngas a monte desolfurazione
Portata	3 kg/s	2.96 kg/s	3 kg/s	3.01 kg/s
Temperatura	300 °C	35 °C	300 °C	35 °C
PCI	6.94 MJ/kg	7.03 MJ/kg	6.28 MJ/kg	6.25 MJ/kg
Composizione molare syngas				
CO	0.279	0.283	0.294	0.293
CO₂	0.033	0.033	0.028	0.028
H₂	0.177	0.179	0.190	0.189
N₂	0.391	0.397	0.418	0.415
CH₄	0.033	0.033	0.013	0.013
H₂S	0.013	0.014	900 ppm	944 ppm
COS	0.001	0	50 ppm	0
Ar	0.005	0.005	0.005	0.005
H₂O	0.070	0.056	0.050	0.056

L'influenza dei parametri operativi sulle prestazioni della sezione di desolfurazione è stata inizialmente valutata con riferimento alle condizioni di equilibrio; in particolare in questo paragrafo sono riportate le prestazioni della sezione in termini di concentrazione di H₂S e CO₂ nel syngas in uscita e di potenza termica richiesta nella colonna di desorbimento al variare del rapporto molare H₂S/ammina nella soluzione povera in ingresso, della temperatura del syngas (e conseguentemente della soluzione povera in ingresso alla colonna di assorbimento) e del numero di stadi dell'assorbitore. Dapprima verranno presentati i risultati con riferimento ad un sistema di desolfurazione alimentato da un gas di sintesi proveniente da gassificazione di carbone Sulcis.

In particolare, per le due tipologie di carbone, Sulcis e sudafricano, è stata valutata l'influenza esercitata sul processo di assorbimento dal rapporto molare H_2S /ammina nella soluzione povera in ingresso, determinando per diversi valori di tale rapporto i valori di concentrazione della H_2S nel gas di sintesi in uscita. La concentrazione di H_2S nel syngas in uscita è fortemente dipendente dal rapporto molare H_2S /MDEA nel solvente pulito in ingresso alla colonna di assorbimento. Una riduzione di questo rapporto permette un maggior assorbimento dell' H_2S a parità di solvente introdotto riducendo la concentrazione di H_2S nel syngas in uscita e condiziona fortemente il valore minimo che può essere raggiunto. Raggiunta la concentrazione minima di H_2S nel syngas permessa in funzione del rapporto molare H_2S /MDEA nel solvente pulito in ingresso un ulteriore aumento della portata di solvente in ingresso non riduce, se non impercettibilmente, la concentrazione di H_2S nel syngas in uscita, perché la soluzione è giunta a saturazione.

Carbone Sulcis

Nelle figure 3.2 e 3.3 viene rappresentata, con scale diverse, la concentrazione della H_2S nel gas di sintesi in uscita in funzione della portata massica di solvente per rapporti molari H_2S /MDEA compresi tra $3 \cdot 10^{-3}$ e $7 \cdot 10^{-3}$. Dalle figure emerge come per un rapporto molare H_2S /MDEA pari a $7 \cdot 10^{-3}$ la concentrazione minima raggiungibile nel gas di sintesi è pari a circa 120 ppmv, mentre per raggiungere valori accettabili per il successivo processo di shift conversion (65-70 ppmv) è necessario avere in ingresso un rapporto molare H_2S /MDEA pari a $5 \cdot 10^{-3}$. Riducendo il rapporto molare in ingresso si raggiungono concentrazioni all'uscita più basse, ma a spese di una maggiore spesa energetica nel reboiler.

In condizioni di equilibrio l'introduzione nella colonna di assorbimento delle portate di solvente necessarie al raggiungimento della concentrazione minima di H_2S richiesta comporta anche il completo assorbimento della CO_2 presente nel syngas da purificare. Al contrario invece, come sarà mostrato in dettaglio nel seguito, in un impianto reale l'MDEA assicura una forte selettività nella colonna di assorbimento e pertanto un assorbimento solamente parziale della CO_2 .

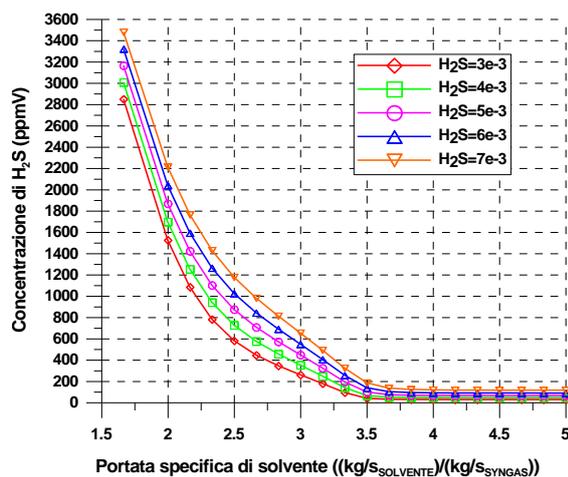


Figura 3.2. Concentrazione di H_2S in funzione della portata di solvente per differenti valori del rapporto molare H_2S /MDEA.

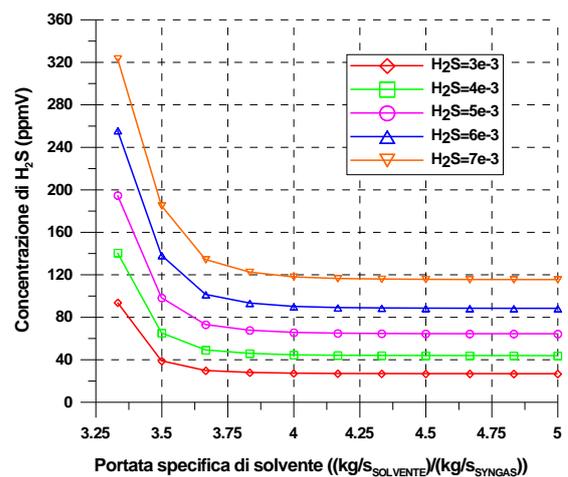


Figura 3.3. Concentrazione di H_2S in funzione della portata di solvente per differenti valori del rapporto molare H_2S /MDEA.

In figura 3.4 viene rappresentata, sempre in condizioni di equilibrio, la concentrazione della CO₂ nel gas di sintesi in uscita in funzione della portata massica di solvente per rapporti molari H₂S/MDEA compresi tra 3•10⁻³ e 7•10⁻³.

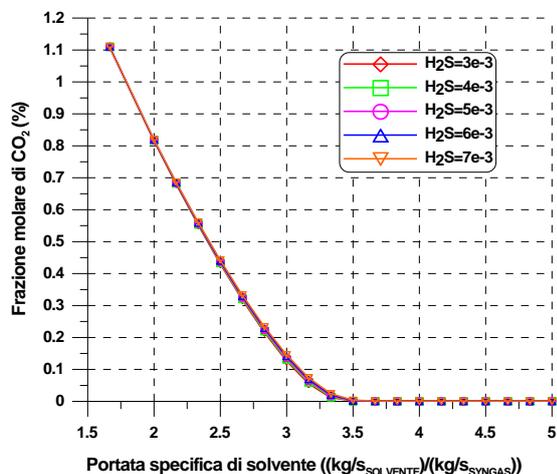


Figura 3.4. Concentrazione di CO₂ in funzione della portata di solvente per differenti valori del rapporto molare H₂S/MDEA.

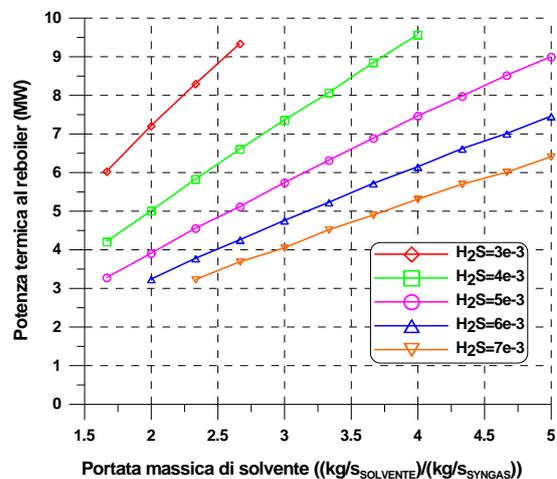


Figura 3.5. Potenza termica al reboiler in funzione della portata di solvente per differenti valori del rapporto molare H₂S/MDEA.

Al ridursi del rapporto molare H₂S/MDEA nel solvente in ingresso aumenta però la potenza termica da fornire al reboiler per la separazione del gas acido, che ovviamente aumenta anche in funzione della portata massica di solvente. Questo effetto è dovuto al maggior grado di purezza che la soluzione acquosa di MDEA deve raggiungere nella colonna di desorbimento. In figura 3.5 viene rappresentata la potenza termica da fornire al reboiler in funzione della portata massica di solvente per rapporti molari H₂S/MDEA compresi tra 3•10⁻³ e 7•10⁻³. È necessario ricordare che i valori di potenza termica al reboiler ottenuti in condizioni di equilibrio sono comunque maggiori di quelli ottenuti in condizioni reali perché all'equilibrio nella colonna di assorbimento il solvente assorbe una maggiore quantità di CO₂ che deve poi essere desorbita nello splitter. È stata poi valutata l'influenza delle temperature del solvente e della gas da depurare calcolando i valori di concentrazione della H₂S nel gas di sintesi in uscita.

Un aumento della temperatura del syngas e contestualmente del solvente in ingresso (tra le due temperature è stato mantenuto un ΔT pari a 5 °C) comporta un aumento della quantità di solvente in circolo nella sezione di desolfurazione a parità di concentrazione residua di H₂S nel syngas pulito ed inoltre un aumento della concentrazione minima di H₂S raggiungibile nel gas di sintesi. Raggiunta la concentrazione minima di H₂S permessa nel syngas in funzione della temperatura del syngas e del solvente, per un prefissato valore del rapporto molare H₂S/MDEA nel solvente pulito in ingresso, un ulteriore aumento della portata di solvente in ingresso non riduce la concentrazione di H₂S nel syngas in uscita. Nelle figure 3.6 e 3.7 viene rappresentata, con scale diverse, la concentrazione di H₂S nel gas di sintesi in uscita in funzione della portata massica di solvente per temperature del syngas comprese tra 30 e 45 °C, considerando un rapporto molare H₂S/MDEA fissato e pari a 5•10⁻³.

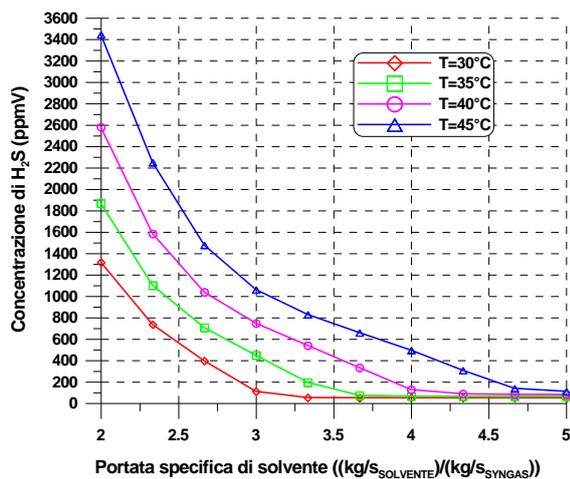


Figura 3.6. Concentrazione di H₂S in funzione della portata di solvente per diversi valori della temperatura di assorbimento.

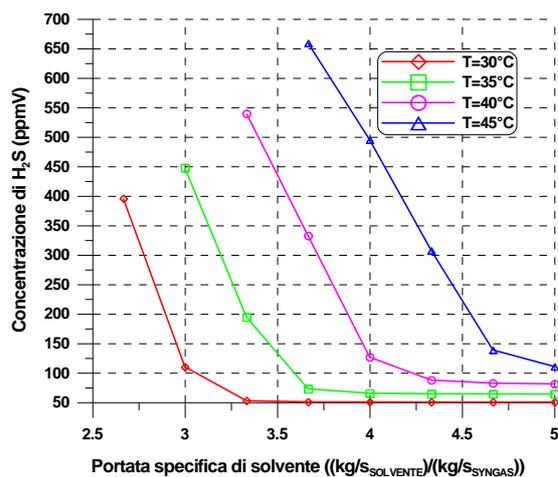


Figura 3.7. Concentrazione di H₂S in funzione della portata di solvente per diversi valori della temperatura di assorbimento.

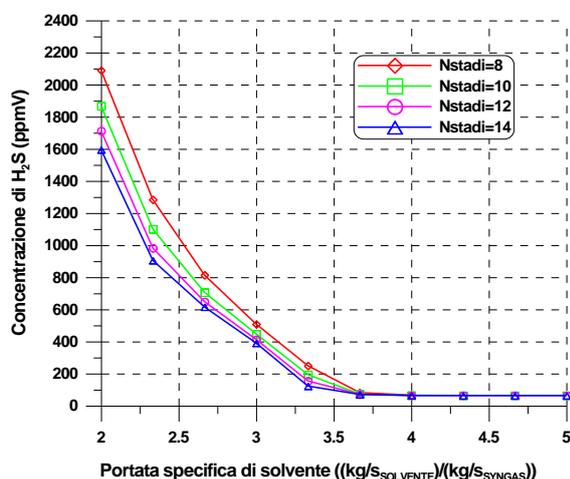


Figura 3.8. Concentrazione di H₂S in funzione della portata di solvente per diversi valori del numero di stadi della colonna di assorbimento.

Dall'analisi di queste figure emerge come il raggiungimento di una prefissata concentrazione minima di H₂S nel syngas in uscita possa essere ottenuto tramite un opportuno accoppiamento dei valori di temperatura della colonna di assorbimento e del rapporto molare H₂S/ammina nella soluzione povera in ingresso. Infine, dalla figura 3.8 emerge come in condizioni di equilibrio all'aumentare del numero di stadi della colonna di assorbimento la capacità di rimozione dell'H₂S aumenti e pertanto si riduce la concentrazione dell'H₂S in uscita sino ad un valore minimo che è funzione del solo rapporto molare H₂S/MDEA nel solvente in ingresso e non del numero di stadi.

Carbone sudafricano

Nelle figure 3.9 e 3.10 vengono rappresentate le concentrazioni di H₂S e di CO₂ nel gas di sintesi in uscita in funzione della portata massica di solvente per rapporti molari H₂S/MDEA compresi tra $2 \cdot 10^{-3}$ e $6 \cdot 10^{-3}$ con riferimento però ad un gas di sintesi da gassificazione del carbone sudafricano. Anche in questo caso, come atteso, una riduzione del rapporto molare H₂S/MDEA nel solvente pulito in ingresso riduce la concentrazione di H₂S nel syngas in uscita; tuttavia, grazie alla minore concentrazione di H₂S nel syngas in ingresso rispetto al carbone Sulcis, si ottiene, a parità di portata di solvente, un maggior assorbimento dell'H₂S. I valori massimi di assorbimento dell'H₂S risultano comunque molto simili a quelli ottenuti con il gas da carbone Sulcis e funzione del solo rapporto molare H₂S/MDEA. In condizioni di equilibrio, come già visto per il carbone Sulcis, l'assorbimento della CO₂ è praticamente completo per i valori di portata di solvente che assicurano il massimo assorbimento dell'H₂S nel solvente pulito in ingresso.

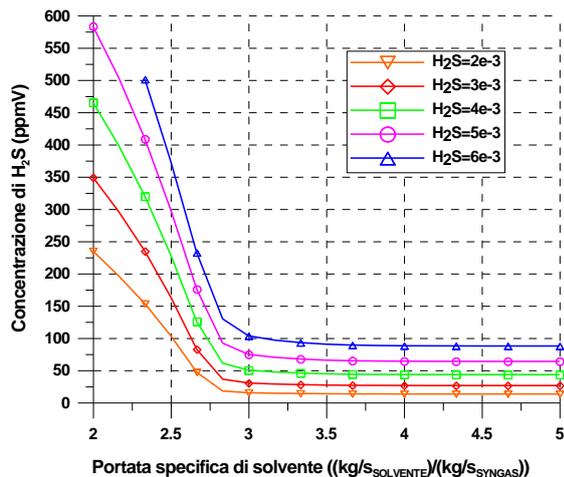


Figura 3.9. Concentrazione di H₂S in funzione della portata di solvente per differenti valori del rapporto molare H₂S/MDEA.

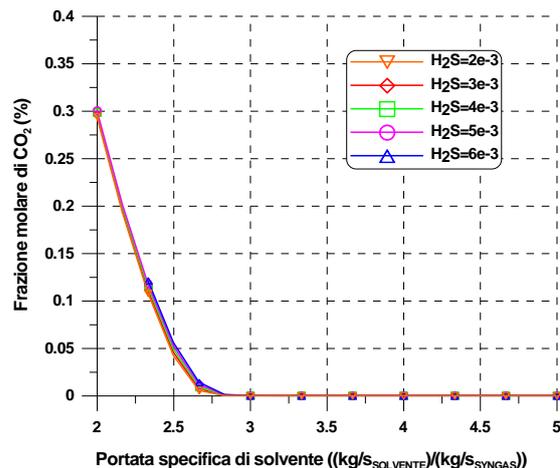


Figura 3.10. Concentrazione di CO₂ in funzione della portata di solvente per differenti valori del rapporto molare H₂S/MDEA.

3.1.3 Analisi delle prestazioni in condizioni di non equilibrio

Le prestazioni della sezione di desolforazione sono state successivamente calcolate con riferimento alle condizioni di non equilibrio. In condizioni operative reali in ogni stadio della colonna di assorbimento la quantità di gas acido (H₂S e CO₂) che viene assorbita dall'MDEA è inferiore alla quantità assorbita all'equilibrio. Poiché per poter valutare esattamente le prestazioni dell'assorbimento sarebbe necessario effettuare un dimensionamento dettagliato dell'impianto, operazione che esula dallo scopo di questo studio, si sono valutate le prestazioni del sistema di assorbimento ricorrendo alle efficienze di stadio. Con questa metodologia si considera la reazione di assorbimento dei gas acidi all'equilibrio, definendo uno stadio teorico nel quale la fase liquida e la fase gassosa sono all'equilibrio e le prestazioni dello stadio teorico sono adattate per rappresentare uno stadio reale attraverso un fattore di correzione detto efficienza di stadio o efficienza di Murphree, che può essere calcolato con opportune correlazioni in funzione delle proprietà del gas e del liquido, della geometria del piatto e della fluidodinamica del sistema. Sebbene si tratti di una metodologia semplificata il calcolo delle prestazioni all'equilibrio con l'introduzione dell'efficienza di stadio è comunque la metodologia più comunemente usata per il calcolo delle prestazioni del sistema in condizioni di non equilibrio.

In un sistema operante in condizioni reali l'efficienza di assorbimento di un qualsiasi gas è inferiore all'unità. In particolare nel processo di assorbimento dei gas acidi con una miscela di MDEA, grazie all'elevata selettività della ammina si riscontra come i valori dell'efficienza di Murphree per ogni stadio della colonna risultino notevolmente superiore per l'H₂S rispetto alla CO₂. Da dati di letteratura risulta che in un syngas da gassificazione del carbone avente una concentrazione di CO₂ in ingresso alla sezione di assorbimento attorno al 3%, in condizioni reali, la concentrazione della CO₂ in uscita è pari a circa il 2-2.5% per condizioni operative che assicurino l'assorbimento richiesto dell'H₂S.

Una riduzione della quantità di CO₂ assorbita dal solvente riduce la concentrazione di H₂S nel syngas in uscita a parità di portata di solvente. Tuttavia rispetto al caso di equilibrio il massimo assorbimento consentito rimane pressoché costante ed è funzione solamente del rapporto molare H₂S/MDEA nella soluzione povera in ingresso all'assorbitore e della temperatura della colonna di assorbimento. In condizioni

reali la potenza termica assorbita nel reboiler è notevolmente inferiore per effetto di due contributi: una minore portata di solvente in ingresso alla colonna di desorbimento e una minore quantità di CO₂ da desorbire nello stripper. La potenza termica rimane comunque funzione del rapporto molare H₂S/MDEA nella soluzione povera in ingresso all'assorbitore.

Nelle figure 3.11 e 3.12 vengono rappresentate la concentrazione di H₂S nel gas di sintesi in uscita e la potenza termica assorbita nel reboiler in funzione della portata massica di solvente, per un gas di sintesi da gassificazione di carbone Sulcis sia in condizioni di equilibrio che in condizioni operative reali. Il confronto è stato effettuato con riferimento alle stesse condizioni operative (rapporti molari H₂S/MDEA e CO₂/MDEA nella soluzione povera in ingresso all'assorbitore, temperature di syngas e solvente, numero di stadi assorbitore e desorbitor).

Dalla figura 3.11 si evince come per ottenere concentrazioni di H₂S nel syngas in uscita compatibili con la successiva sezione di shift conversion (ovvero non superiori a 65-70 ppmv), sia necessaria una portata di solvente quasi dimezzata rispetto alle condizioni di equilibrio. Dalla figura 3.12 emerge invece come la potenza termica necessaria al processo di reboiling nel caso reale sia circa un terzo rispetto a quella calcolata in condizioni di equilibrio per il duplice effetto della minore portata di solvente richiesta e della minore quantità di CO₂ da desorbire nello stripper.

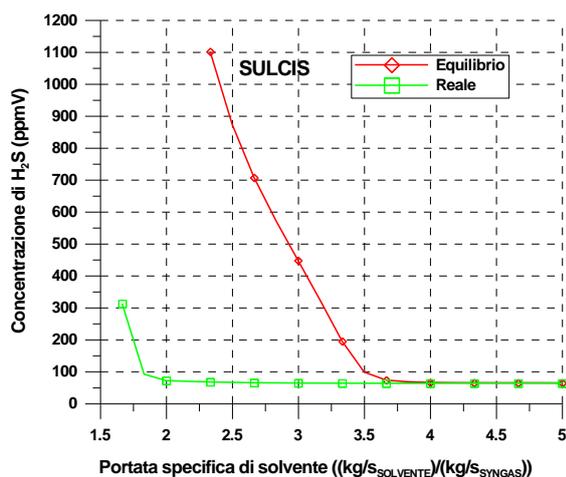


Figura 3.11. Concentrazione di H₂S in funzione della portata di solvente in condizioni di equilibrio e in condizioni reali.

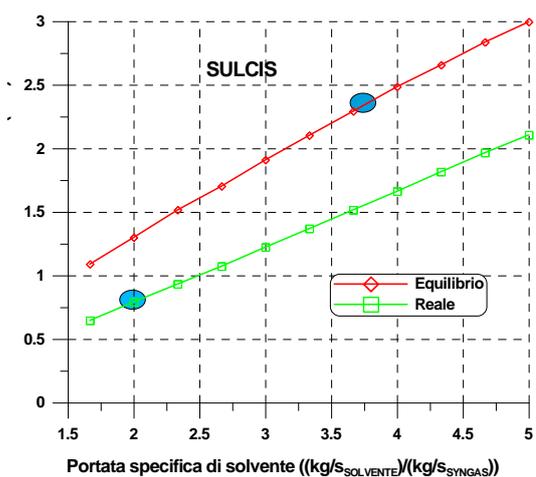


Figura 3.12. Potenza termica al reboiler in funzione della portata di solvente in condizioni di equilibrio e in condizioni reali.

In figura 3.13 viene rappresentata la concentrazione di H₂S nel gas di sintesi in uscita in funzione della portata massica di solvente per un gas di sintesi da gassificazione di carbone sudafricano sia in condizioni di equilibrio che in condizioni operative reali. Anche in questo caso, come già per nel caso di trattamento del syngas da gassificazione del carbone Sulcis rappresentato in Figura 3.12, una riduzione della quantità di CO₂ assorbita dal solvente permette di ridurre la concentrazione di H₂S nel syngas in uscita a parità di portata di solvente e di parametri operativi della colonna (temperature, numero di stadi e del rapporto molare H₂S/MDEA nella soluzione povera in ingresso all'assorbitore) e di raggiungere la concentrazione minima richiesta per l'H₂S in uscita con una portata di solvente inferiore alla metà rispetto alle condizioni di equilibrio.

In figura 3.14 viene riportato un confronto delle prestazioni della colonna di assorbimento per i due differenti gas di sintesi (Sulcis e sudafricano) in condizioni di non equilibrio mostrando la concentrazione di H₂S nel syngas in uscita in funzione della portata di solvente. In condizioni reali per ottenere una concentrazione di H₂S in uscita dalla sezione di desolfurazione che sia compatibile con i successivi trattamenti di shift conversion (ovvero non superiore a 65-70 ppmv) è necessaria una portata massica di solvente nel circuito pari a circa 1.3 kg/s nel caso di syngas da gassificazione del carbone sudafricano e di circa 2 kg/s nel caso di syngas da gassificazione da carbone Sulcis.

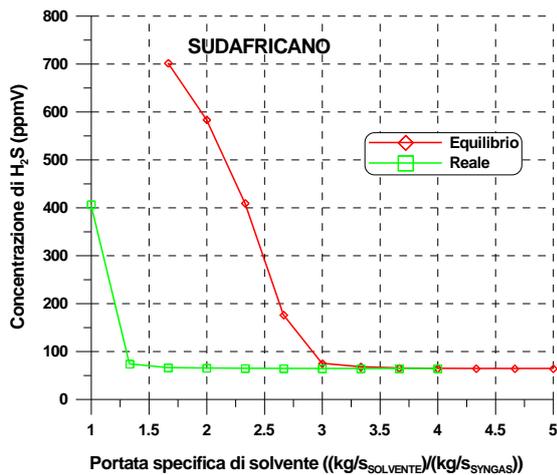


Figura 3.13. Concentrazione di H₂S in funzione della portata di solvente in condizioni di equilibrio e in condizioni reali.

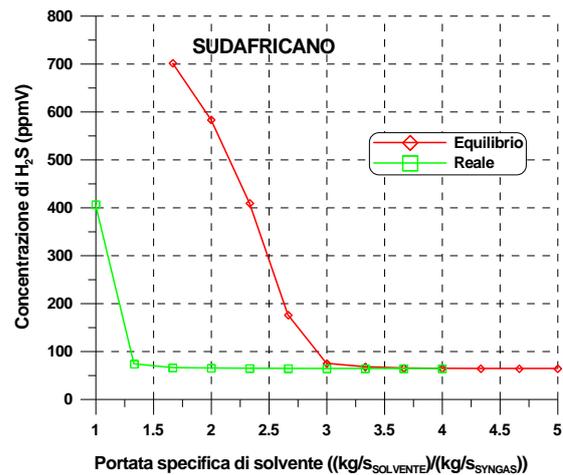


Figura 3.14. Concentrazione di H₂S in funzione della portata di solvente per gas di sintesi da carbone Sulcis e sudafricano.

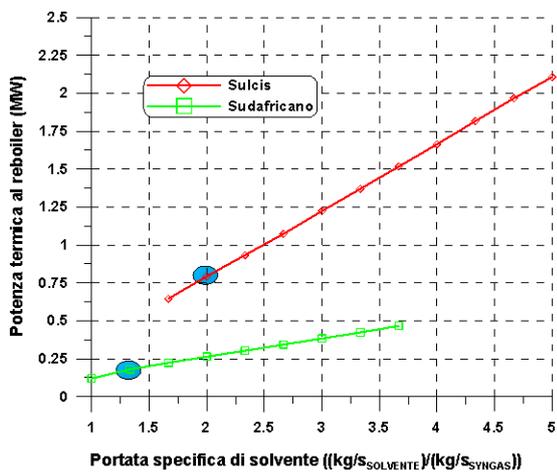


Figura 3.15. Potenza termica al reboiler in funzione della portata di solvente per il gas di sintesi da carbone Sulcis e sudafricano.

Infine, in figura 3.15 viene rappresentata la potenza termica richiesta al reboiler in condizioni di non equilibrio per i due differenti casi considerati: gas di sintesi da gassificazione del carbone Sulcis e sudafricano.

Dalla figura si evince che la potenza termica richiesta nel caso di carbone sudafricano è circa 4-5 volte inferiore rispetto a quella richiesta nel caso di carbone Sulcis per due effetti: una minore energia richiesta per il desorbimento del solvente per la minore quantità di H₂S catturata nel l'assorbitore e una minore portata di solvente in ingresso alla colonna di desorbimento.

In tabella 3.2 vengono riportate le principali caratteristiche del gas di sintesi all'uscita della sezione di desolfurazione (portata, temperatura, potere calorifico inferiore e composizione molare) per i due carboni considerati nell'analisi in oggetto (Sulcis e sudafricano) sia in condizioni di equilibrio che di non equilibrio.

Tabella 3.2. Composizione del syngas in uscita dalla sezione di desolforazione.

	Sulcis		sudafricano	
	Condizioni di equilibrio	Condizioni di non-equilibrio	Condizioni di equilibrio	Condizioni di non-equilibrio
Portata	2.72 kg/s	2.88 kg/s	2.86 kg/s	2.99 kg/s
Temperatura	42.7 °C	38.9 °C	40.3 °C	40 °C
PCI	7.12 MJ/kg	6.77 MJ/kg	6.51 MJ/kg	6.25 MJ/kg
Composizione molare syngas				
CO	0.295	0.286	0.299	0.292
CO₂	0.2 ppm	0.026	0.2 ppm	0.021
H₂	0.187	0.182	0.193	0.189
N₂	0.414	0.402	0.425	0.415
CH₄	0.032	0.032	0.013	0.013
H₂S	70 ppm	70 ppm	70 ppm	70ppm
MDEA	6 ppm	6 ppm	6 ppm	6 ppm
Ar	0.005	0.005	0.005	0.005
H₂O	0.065	0.067	0.065	0.066

3.2 Sezione di shift conversion del CO

Il gas di sintesi all'uscita della sezione di desolforazione è costituito principalmente da azoto, da idrogeno e da monossido di carbonio. Il monossido di carbonio, tuttavia, nei processi di combustione produce anidride carbonica pertanto nell'ottica di un processo di decarbonizzazione del combustibile è necessaria la completa rimozione del monossido di carbonio dal syngas e la sua trasformazione in CO₂, che può essere successivamente rimossa tramite una delle tecnologie descritte precedentemente.

In ragione di ciò il syngas proveniente dalla sezione di desolforazione viene inviato alla sezione di shift-conversion dove subisce un processo di conversione catalitica del CO in CO₂ attraverso la reazione:



La reazione di conversione del CO in CO₂, che non è influenzata dalla pressione non presentando variazione del numero di moli, si effettua generalmente in due stadi distinti con reattori posti in serie, che operano a diversa temperatura. Infatti le basse temperature spostano l'equilibrio della reazione di shift verso i prodotti, ma la reazione è molto lenta (il limite inferiore è imposto dalle temperature operative dei catalizzatori scelti), al contrario le alte temperature accelerano la reazione, ma spostano l'equilibrio della reazione verso i reagenti. La configurazione con il doppio reattore assicura nel primo reattore la conversione di buona parte dell'ossido di carbonio, mentre nel secondo reattore viene ultimata la conversione. In questo lavoro è stata considerata una temperatura di 350 °C per il reattore ad alta temperatura e di 200 °C per il reattore a bassa temperatura.

In figura 3.16 è rappresentato lo schema Aspen della sezione di CO-shift; in rosso è evidenziata anche la sezione di decarbonizzazione che verrà presentata nel paragrafo successivo.

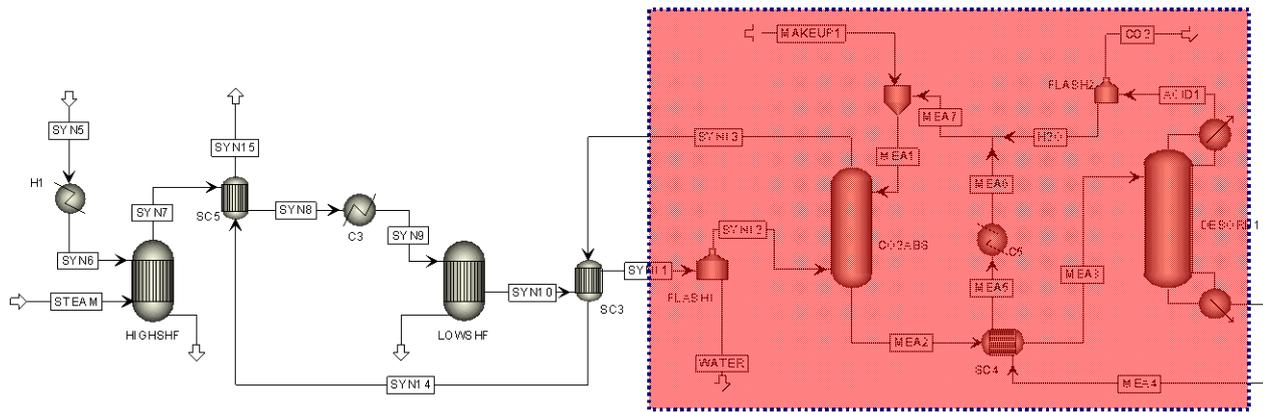


Figura 3.16. Schema Aspen della sezione di Water Gas Shift Conversion del CO.

Nella sezione di shift conversion sono presenti diversi processi di scambio termico; infatti è necessario riscaldare il gas di sintesi in uscita dalla sezione di desolforazione fino alla temperatura del primo reattore, mentre l'energia termica ottenuta raffreddando il gas di sintesi tra i due reattori di shift può essere utilizzata per preriscaldare il gas di sintesi a bassa temperatura in uscita dalla sezione di decarbonizzazione o per la produzione di vapore di processo; infine essendo la reazione di shift conversion esotermica, l'energia termica prodotta all'interno dei reattori può essere recuperata.

3.2.1 Analisi delle prestazioni della sezione di shift conversion del CO

Il grado di conversione del CO è funzione oltre che della temperatura e della pressione, anche del rapporto molare n tra il vapore acqueo e il monossido di carbonio nel gas in ingresso, e risulta crescente con esso. Il grado di conversione del monossido di carbonio nel primo stadio di shift-conversion e nell'intero processo di shift, sono rappresentati in figura 3.17 in funzione del rapporto molare n H_2O/CO nel syngas in ingresso per un gas di sintesi proveniente da un processo di gassificazione del carbone Sulcis. La figura mostra come il grado di conversione del CO dipenda fortemente dal rapporto molare n . Per valori di n compresi tra 1 e 2 si ha una conversione del CO nel primo stadio compresa tra 0.75 e 0.93 mentre nel secondo stadio si raggiungono gradi di conversione superiori a 0.99 per valori di n superiori ad 1.7.

In figura 3.18 sono rappresentate le frazioni molari di CO , CO_2 , H_2 , N_2 , CH_4 e H_2O nel syngas in uscita in funzione del rapporto molare n H_2O/CO nel syngas in ingresso, sempre con riferimento ad un carbone Sulcis. All'aumentare del rapporto molare n , aumenta notevolmente la frazione molare di H_2O nel syngas in uscita in quanto l'ulteriore vapore introdotto non reagisce, ma sposta semplicemente l'equilibrio della reazione verso i prodotti. La frazione molare di CO_2 e H_2 raggiunge un massimo per valori del rapporto pari a 1.1 e 1.2 poi decresce per effetto di diluizione con il vapore acqueo. La frazione molare di CO si riduce mentre la frazione molare di N_2 si riduce per effetto di diluizione. Analoghi andamenti per il grado di conversione del CO e le frazioni molari di CO , CO_2 , H_2 , N_2 , CH_4 e H_2O nel syngas in uscita si riscontrano con riferimento ad un gas di sintesi da carbone sudafricano e pertanto non vengono riportati in questa sede.

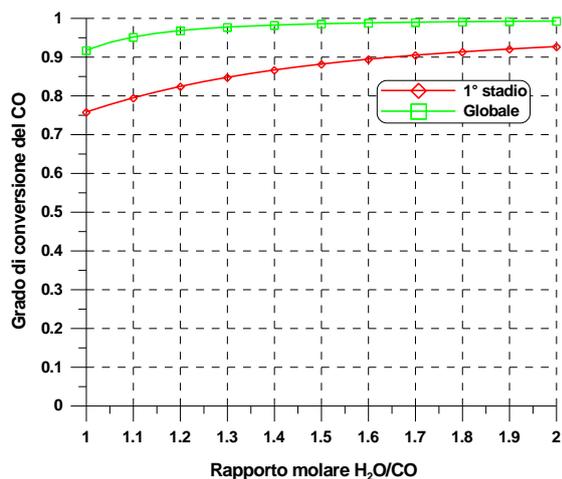


Figura 3.17. Grado di conversione del CO in funzione del rapporto molare H₂O/CO.

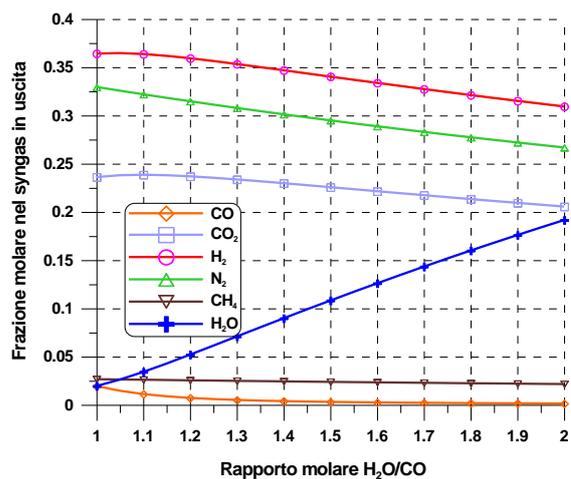


Figura 3.18. Frazioni molari nel syngas in uscita in funzione del rapporto molare H₂O/CO.

Il vapore acqueo necessario alla reazione di CO-shift è in parte già presente nel syngas, in frazioni dipendenti dalla tecnologia di gassificazione e dai parametri operativi; tuttavia, considerata la ridotta frazione molare del vapore nel syngas in uscita dalla sezione di desolfurazione (6.7% con riferimento al gas di sintesi da carbone Sulcis) nella sezione di shift conversion per raggiungere valori del rapporto molare H₂O/CO almeno pari all'unità è necessario introdurre vapore. Nelle figure 3.19 e 3.20 sono rappresentate le portate di vapore introdotte nella sezione di CO-shift rispettivamente per il gas di sintesi da carbone Sulcis e sudafricano. La quantità di vapore da introdurre è leggermente superiore con riferimento al carbone sudafricano per la maggiore frazione molare del CO nel syngas in ingresso.

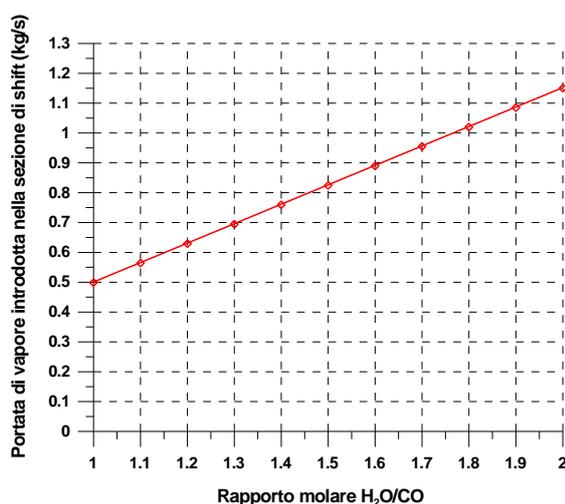


Figura 3.19. Portata di vapore introdotta nella sezione di CO shift del gas di sintesi da carbone Sulcis.

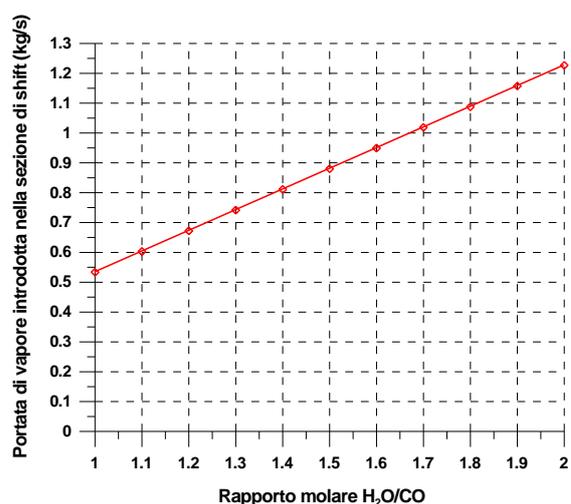


Figura 3.20. Portata di vapore introdotta nella sezione di CO shift del gas di sintesi da carbone sudafricano.

Il syngas in uscita dalla sezione di shift conversion viene inviato alla sezione di decarbonizzazione e pertanto deve contenere la minor quantità possibile di CO. All'aumentare del rapporto molare H₂O/CO nel syngas in ingresso aumenta la conversione del CO. Tuttavia, come già osservato, è sufficiente raggiungere valori di

tale rapporto pari a 1.3-1.5 per ottenere efficienze di conversione prossime all'unità e pertanto, onde evitare di introdurre una portata di vapore troppo elevata, si è scelto di operare con un rapporto molare H₂O/CO in ingresso pari a 1.5.

In tabella 3.3 sono riportate le principali caratteristiche del gas di sintesi (portata, temperatura, potere calorifico inferiore e composizione molare) per i due carboni considerati nell'analisi in oggetto (Sulcis e sudafricano) all'ingresso e all'uscita della sezione di shift-conversion. La composizione in uscita è molto simile anche se la minor frazione molare di CH₄ e la maggior presenza di azoto fanno sì che il potere calorifico associato al gas di sintesi da carbone sudafricano (4.29 kJ/kg) sia inferiore a quello associato al gas di sintesi da carbone Sulcis (4.76 kJ/kg).

Tabella 3.3. Composizione del syngas in ingresso e in uscita in uscita dalla sezione di shift-conversion.

	Sulcis		sudafricano	
	Ingresso sezione di shift	Uscita sezione di shift	Ingresso sezione di shift	Uscita sezione di shift
Portata	2.88 kg/s	3.69 kg/s	2.99 kg/s	3.87 kg/s
Temperatura	350 °C	200 °C	350 °C	200 °C
PCI	6.77 MJ/kg	4.76 MJ/kg	6.25 MJ/kg	4.29 MJ/kg
Composizione molare syngas				
CO	0.286	0.003	0.292	0.003
CO₂	0.026	0.226	0.021	0.225
H₂	0.182	0.340	0.189	0.347
N₂	0.402	0.295	0.415	0.302
CH₄	0.032	0.024	0.013	0.009
H₂S	70 ppm	50 ppm	70ppm	50 ppm
Ar	0.005	0.003	0.005	0.003
H₂O	0.067	0.108	0.066	0.110

3.3 Sezione di decarbonizzazione

Il sistema di rimozione della CO₂, studiato nel corso di questo lavoro è basato su un processo di assorbimento chimico con una soluzione acquosa di MEA. Sebbene siano state sviluppate numerose tecnologie di decarbonizzazione, molte delle quali anche energeticamente più convenienti, la scelta è ricaduta sulla MEA in quanto è una delle tecnologie più consolidate ed applicate commercialmente. Inoltre da quanto precedentemente esposto appare evidente come, in un impianto di condizionamento del syngas proveniente da gassificazione a pressione atmosferica, l'impianto di desolforazione debba essere basato su processi di assorbimento chimico con ammine.

La configurazione dell'impianto di decarbonizzazione è analoga alla configurazione dell'impianto di desolforazione già presentata, con la presenza di due colonne, una di assorbimento della CO₂ nella soluzione povera e una di desorbimento della CO₂ dalla soluzione ricca, e di alcuni scambiatori di calore destinati allo scambio termico tra la soluzione ricca in CO₂ e quella povera. Lo schema di impianto utilizzato nel modello Aspen viene rappresentato in figura 3.21; in rosso è evidenziata anche la sezione di CO-shift descritta nel precedente paragrafo.

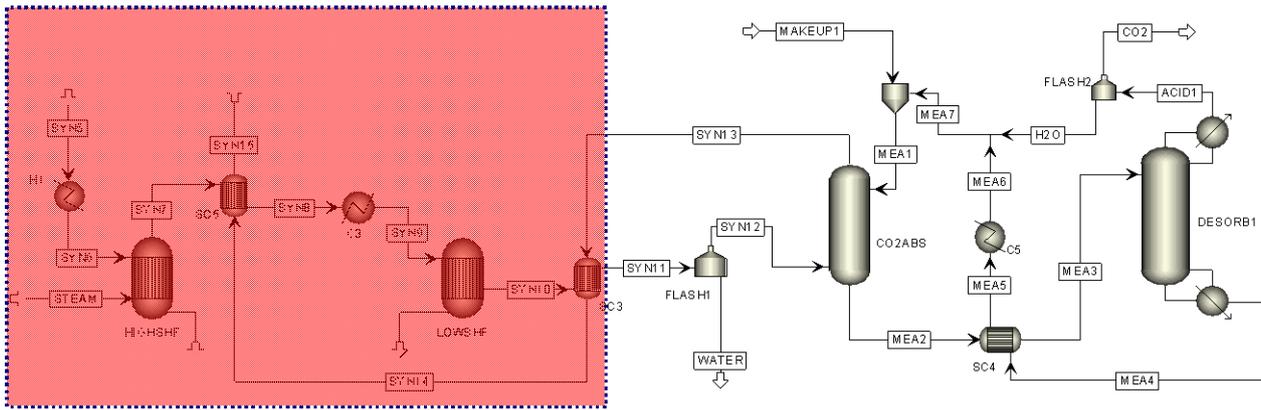


Figura 3.21. Schema Aspen dell'impianto di decarbonizzazione del gas di sintesi.

3.3.1 Analisi delle prestazioni della sezione di decarbonizzazione

L'analisi delle prestazioni dell'impianto di decarbonizzazione è stata condotta all'equilibrio. In realtà, come nella desolforazione, anche nel processo di assorbimento della CO_2 da parte di una soluzione acquosa di MEA, l'efficienza di stadio è inferiore all'unità; tuttavia in questo processo essa risulta comunque molto alta e pertanto considerando la reazione all'equilibrio si compie un'approssimazione accettabile nel calcolo degli scambi energetici del sistema. Ovviamente questo approccio non potrebbe essere adottato nella progettazione della colonna di assorbimento, ma questa problematica esula dallo scopo di questo progetto di ricerca. Inoltre non va inoltre dimenticato che a differenza della desolforazione, nel processo di decarbonizzazione il solvente è destinato all'assorbimento di un solo gas acido e pertanto lo studio del processo in condizioni di equilibrio non crea problematiche legate alla valutazione della selettività del solvente.

L'analisi delle prestazioni della sezione di decarbonizzazione è stata condotta al variare dei principali parametri operativi al fine di valutare in determinate condizioni la portata di solvente e la potenza termica richiesta dal reboiler nella colonna di stripping necessarie a raggiungere un prefissato grado di rimozione della CO_2 dal gas di sintesi.

I principali parametri operativi che influenzano le prestazioni della sezione di assorbimento dell'anidride carbonica sono:

- Tipologia di Ammina;
- Concentrazione di ammina nel solvente;
- Temperatura del solvente in ingresso alla colonna di assorbimento;
- Temperatura del syngas in ingresso alla colonna di assorbimento;
- Rapporto molare CO_2 /ammina nella soluzione povera in ingresso;
- Numero di stadi assorbitori;
- Numero di stadi desorbitori;
- Reflux Ratio nel desorbitore.

Non essendo la CO_2 un inquinante, a differenza dell' H_2S non è necessaria una sua completa rimozione dai gas di sintesi, soprattutto se esso è destinato a processi di combustione. Differente approccio sarebbe richiesto se la rimozione della CO_2 servisse per ottenere un gas molto ricco in idrogeno.

Pertanto, al fine di valutare le prestazioni del sistema di cattura della CO_2 , è importante introdurre una efficienza di rimozione del sistema definita quale il rapporto tra la CO_2 assorbita dall'impianto di decarbonizzazione e la CO_2 presente nel gas di sintesi in ingresso alla colonna di assorbimento.

L'efficienza di rimozione della CO_2 è funzione della frazione massica di MEA e del rapporto tra le frazioni molari di CO_2 e MEA nella soluzione povera acqua/ammina in ingresso alla colonna di assorbimento, e delle temperature del syngas e della soluzione. Detta efficienza, a parità di portata di solvente in ingresso alla colonna, aumenta grazie alla maggiore capacità di assorbimento della soluzione all'aumentare della frazione massica di MEA, al diminuire della temperatura nella colonna di assorbimento e al diminuire del rapporto molare CO_2/MEA . Tuttavia, mentre il limite massimo della frazione massica della MEA nella soluzione è dovuto a problemi di corrosione, per la temperatura e il rapporto molare le limitazioni sono di natura economica in quanto per valori troppo piccoli di questi due parametri la richiesta energetica per il raffreddamento del syngas e della soluzione e per la rigenerazione del solvente sarebbe troppo gravosa.

Nelle figure 3.22 e 3.23 viene rappresentata l'efficienza di rimozione della CO_2 in funzione della portata massica di solvente per differenti valori della frazione massica di MEA nella soluzione povera acqua/ammina in ingresso alla colonna di assorbimento, e delle temperature del syngas e della soluzione.

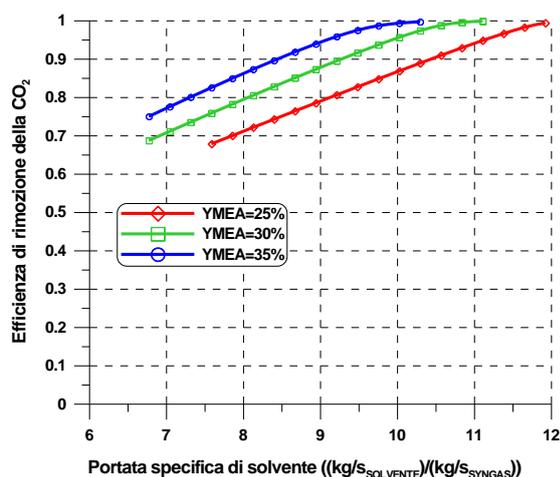


Figura 3.22. Efficienza di rimozione della CO_2 in funzione della portata di solvente per differenti valori della percentuale in peso di MEA nel solvente.

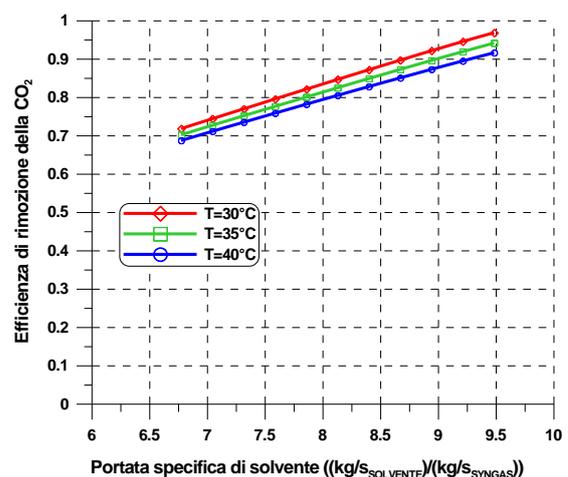


Figura 3.23. Efficienza di rimozione della CO_2 in funzione della portata di solvente per differenti valori della temperatura della colonna di assorbimento.

In figura 3.24 viene rappresentata l'efficienza di rimozione della CO_2 in funzione della portata massica di solvente per differenti valori del rapporto tra le frazioni molari di CO_2 e MEA nella soluzione povera acqua/ammina in ingresso alla colonna di assorbimento.

Dall'analisi di queste figure emerge come siano richieste portate di solvente dell'ordine di 7-10 kg di solvente in ingresso alla colonna di assorbimento in funzione della efficienza di rimozione richiesta e dei differenti parametri operativi scelti. Altro parametro fondamentale per la valutazione del sistema di decarbonizzazione è la potenza termica richiesta nel reboiler per il desorbimento della CO_2 dalla soluzione. In figura 3.25 è rappresentata la potenza termica richiesta per unità di massa di syngas in ingresso in funzione della efficienza di rimozione per le condizioni operative di riferimento. Dalla figura emerge come una rimozione della CO_2 pari al 90% richieda circa 1.5 MW per ogni kg/s di syngas in ingresso.

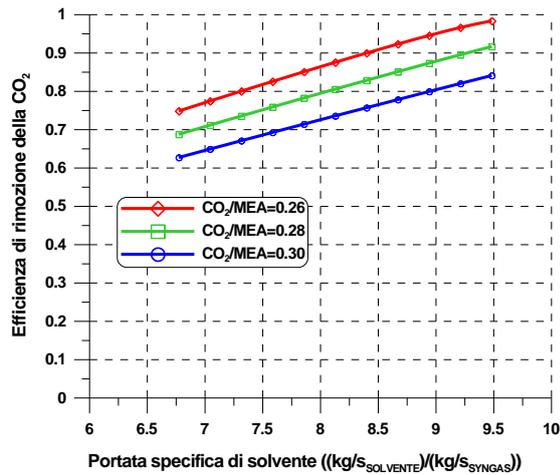


Figura 3.24. Efficienza di rimozione della CO₂ in funzione della portata di solvente per differenti valori del rapporto CO₂/MEA.

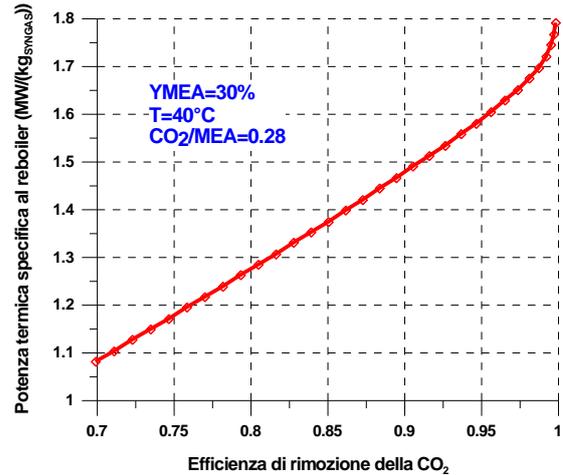


Figura 3.25. Potenza termica al reboiler in funzione della efficienza di rimozione della CO₂.

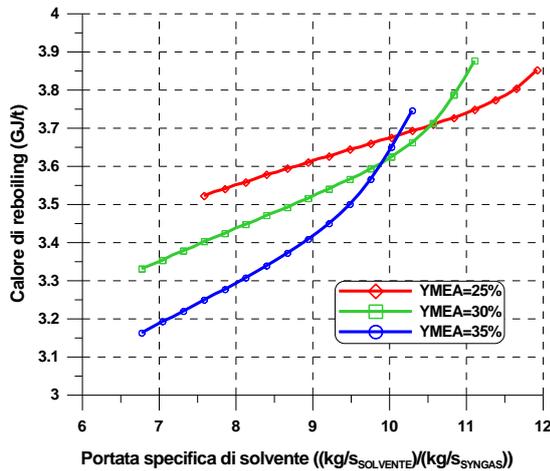


Figura 3.26. Calore di reboiling in funzione della portata di solvente per differenti valori della percentuale in peso di MEA nel solvente.

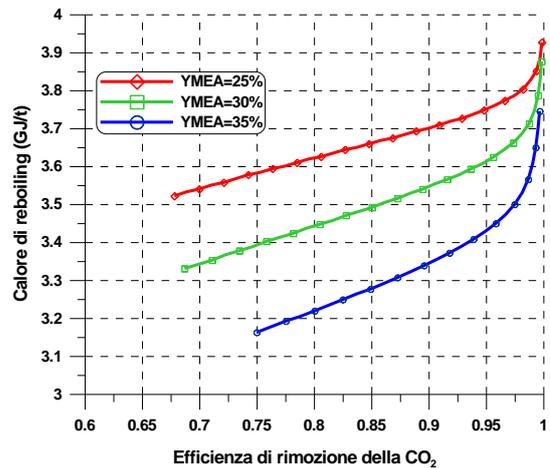


Figura 3.27. Calore di reboiling in funzione della efficienza di rimozione per differenti valori della percentuale in peso di MEA nel solvente.

Nei diagrammi che seguono la potenza termica richiesta è invece espressa in termini specifici (GJ per tonnellata di CO₂ rimossa). Nelle figure 3.26 e 3.27 viene rappresentata la potenza termica richiesta nel reboiler in funzione della portata massica di solvente e dell'efficienza di conversione per differenti valori della frazione massica di MEA nella soluzione povera acqua/ammina in ingresso alla colonna di assorbimento. La potenza termica cresce al diminuire della frazione massica di MEA perché aumenta la quantità di acqua da vaporizzare nella colonna di desorbimento. L'incremento risulta pressoché lineare fino a valori di efficienza inferiori a circa 0.90-0.95, dopo cresce esponenzialmente.

Nelle figure 3.28 e 3.29 viene rappresentata la potenza termica richiesta nel reboiler in funzione della portata massica di solvente e dell'efficienza di conversione per differenti valori delle temperature del syngas e della soluzione povera acqua/ammina in ingresso alla colonna di assorbimento. Al diminuire della temperatura

oltre ad aumentare l'efficienza di rimozione si riduce anche la potenza termica richiesta durante il desorbimento.

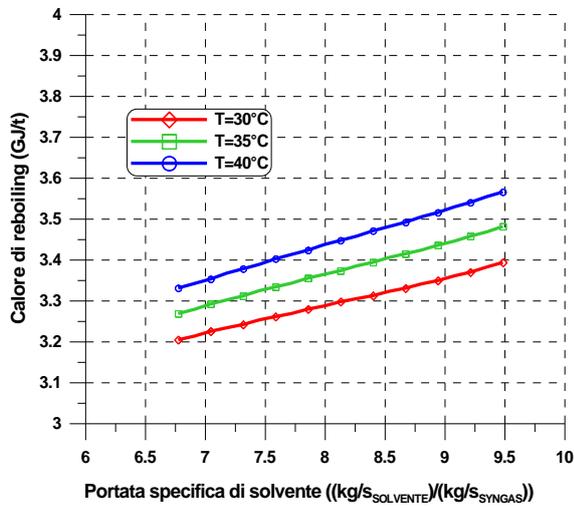


Figura 3.28. Calore di reboiling in funzione della portata di solvente per differenti valori della temperatura della colonna di assorbimento.

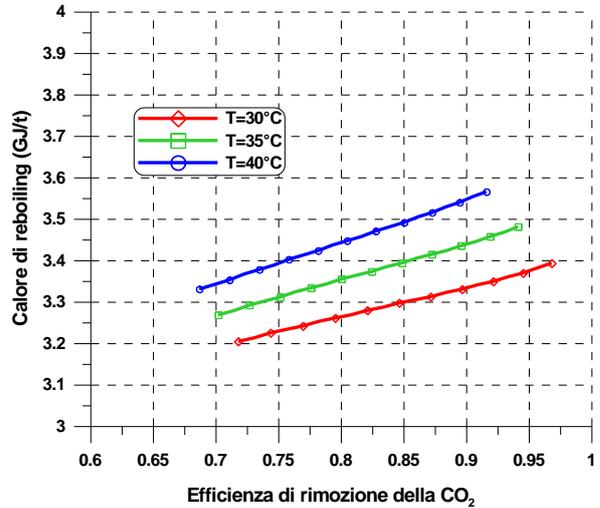


Figura 3.29. Calore di reboiling in funzione della efficienza di rimozione per differenti valori della temperatura della colonna di assorbimento.

Nelle figure 3.30 e 3.31 viene rappresentata la potenza termica richiesta nel reboiler in funzione della portata massica di solvente e dell'efficienza di rimozione della CO₂ per differenti valori del rapporto molare CO₂/MEA nella soluzione povera acqua/ammina in ingresso alla colonna di assorbimento.

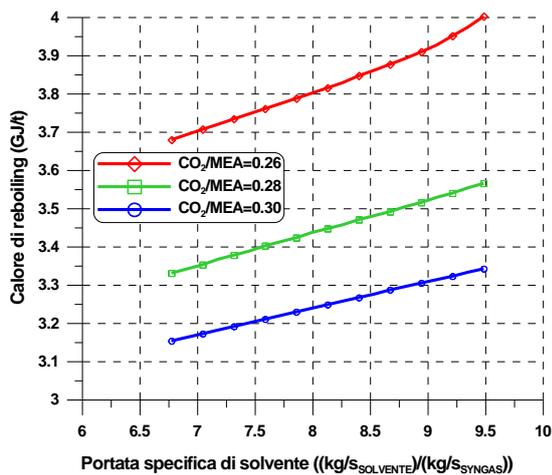


Figura 3.30. Calore di reboiling in funzione della portata di solvente per differenti valori del rapporto CO₂/MEA.

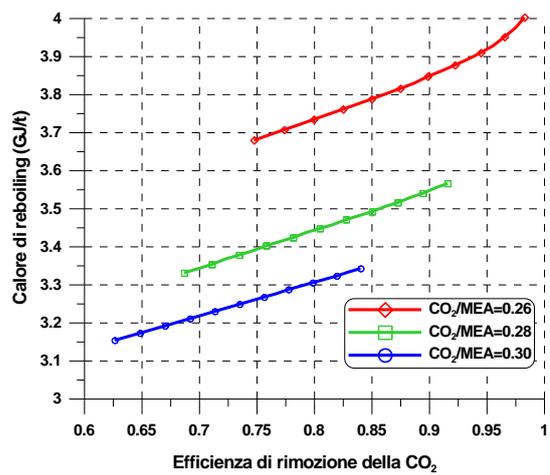


Figura 3.31. Calore di reboiling in funzione della efficienza di rimozione per differenti valori del rapporto CO₂/MEA.

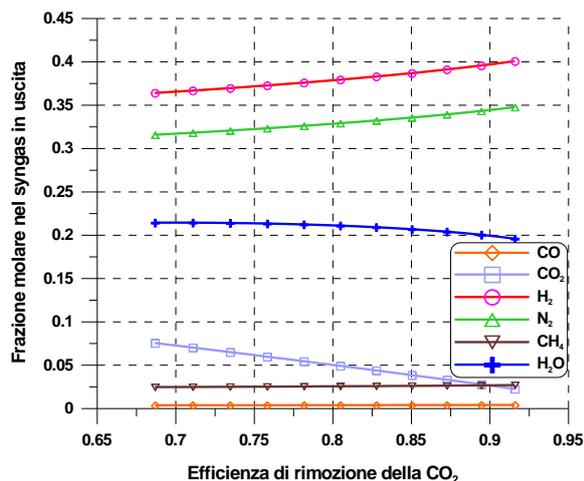


Figura 3.32. Composizione del syngas in uscita.

Al diminuire di tale rapporto, a parità di portata di solvente, aumenta la potenza termica richiesta perché nella soluzione in uscita dal desorbitore viene richiesta una maggiore purezza. Tuttavia, come si evince dalla figura 3.24, alti valori del rapporto molare CO₂/MEA nella soluzione povera acqua/ammina in ingresso alla colonna di assorbimento non garantiscono una efficienza di assorbimento della CO₂ dal gas di sintesi pari almeno al 90%.

In figura 3.32 è infine presentata la composizione del gas in uscita dalla sezione di decarbonizzazione in funzione dell'efficienza di rimozione.

In questo paragrafo vengono riportati solamente i risultati dell'analisi del processo di decarbonizzazione con riferimento ad un gas di sintesi da gassificazione di carbone Sulcis e non anche quelli del gas da carbone sudafricano in quanto il syngas proveniente dalla sezione di shift conversion risulta avere una composizione molto simile per entrambi i carboni e pertanto le portate di solvente e le energie necessarie al processo di assorbimento della CO₂ risultano praticamente costanti nei due casi, così come gli andamenti al variare dei principali parametri operativi.

In tabella 3.4 vengono comunque riportate le principali caratteristiche del gas di sintesi (portata, temperatura, potere calorifico inferiore e composizione molare) per i due carboni considerati nell'analisi in oggetto (Sulcis e sudafricano) all'ingresso e all'uscita della sezione di decarbonizzazione considerando una efficienza di rimozione della CO₂ pari al 90%, una frazione massica di MEA e un rapporto molare CO₂/MEA nella soluzione povera acqua/ammina in ingresso alla colonna di assorbimento rispettivamente pari a 0.3 e a 0.28, e una temperatura del syngas di 40 °C.

Tabella 3.4. Composizione del syngas in ingresso e in uscita in uscita dalla sezione di de carbonizzazione.

	Sulcis		sudafricano	
	Ingresso decarbonizzazione	Uscita decarbonizzazione	Ingresso decarbonizzazione	Uscita decarbonizzazione
Portata	3.69 kg/s	2.35 kg/s	3.87 kg/s	2.46 kg/s
Temperatura	200 °C	64 °C	200 °C	64 °C
PCI	4.76 MJ/kg	7.32 MJ/kg	4.29 MJ/kg	6.76 MJ/kg
Composizione molare syngas				
CO	0.003	0.004	0.003	0.004
CO₂	0.226	0.026	0.225	0.026
H₂	0.340	0.396	0.347	0.403
N₂	0.295	0.344	0.302	0.351
CH₄	0.024	0.024	0.009	0.011
H₂S	50.ppm	60 ppm	50 ppm	60 ppm
Ar	0.003	0.004	0.003	0.004
H₂O	0.108	0.199	0.110	0.201

Come emerge dalla tabella la rimozione della CO₂ permette di ottenere un syngas con potere calorifico comparabile a quello del syngas all'uscita della sezione di gassificazione riportato in tabella 2.5.

La composizione in uscita per i due casi di carbone Sulcis e sudafricano è molto simile anche se la minore frazione molare di CH_4 e la maggior presenza di azoto fanno sì che il potere calorifico del syngas da carbone sudafricano (4.29 kJ/kg) sia inferiore a quello del syngas da carbone Sulcis (4.76 kJ/kg).

Conclusioni

Il presente studio ha permesso di valutare le prestazioni di impianti basati su tecnologie a bassa temperatura per l'abbattimento dei composti solforati e per la cattura della CO_2 dai gas di sintesi provenienti dalla gassificazione del carbone in gassificatori di piccola potenza di tipo "updraft" (a letto fisso in controcorrente con alimentazione del carbone dall'alto). In particolare la rimozione dei gas acidi (H_2S e CO_2) è stata effettuata tramite processi di assorbimento chimico, basati su metil-dietanol-ammina, MDEA, per il processo di desolforazione e su mono-etanol-ammina, MEA, per il processo di cattura della CO_2 .

L'attività di ricerca è stata effettuata utilizzando modelli di calcolo dedicati, sviluppati con l'ausilio del codice industriale Aspen Plus. I modelli sviluppati hanno permesso di valutare l'influenza dei principali parametri operativi sulle prestazioni delle sezioni di rimozione, in particolare sono state valutate la portata di solvente richiesta per il raggiungimento di una prefissata efficienza di rimozione dei gas acidi e l'energia termica richiesta per la purificazione del solvente nei processi di desorbimento.

Nel processo di desolforazione si è imposta una concentrazione di H_2S nel gas di sintesi in uscita non superiore alle 65-70 ppmV per non avvelenare i catalizzatori della sezione di shift conversion del CO, mentre per il processo di decarbonizzazione si è imposta una efficienza di rimozione della CO_2 pari al 90%. L'analisi dei risultati ha mostrato come le prestazioni calcolate dai modelli siano risultate essere in linea con i dati di letteratura per i processi di assorbimento di H_2S e CO_2 da parte di MDEA e MEA. L'analisi mostra come da un kg di gas di sintesi in ingresso alla sezione di condizionamento e purificazione si ottengano in uscita circa 0.8 kg di gas di sintesi purificato (rispettivamente 0.78 kg per il carbone Sulcis e 0.82 per il carbone sudafricano). Il gas in uscita presenta tuttavia un potere calorifico inferiore leggermente superiore rispetto a quello del gas di sintesi in ingresso alla sezione di condizionamento e purificazione (7.32 MJ/kg contro 6.94 MJ/kg per il carbone Sulcis e 6.76 MJ/kg contro 6.28 MJ/kg per il carbone sudafricano).

Il confronto delle prestazioni del sistema di condizionamento e purificazione alimentato da syngas da carbone Sulcis, ad alto tenore di zolfo, con quelle ottenute con alimentazione da syngas da carbone sudafricano, a ridotto contenuto di zolfo, mostra come nella sezione di desolforazione l'utilizzo del carbone Sulcis comporti una spesa energetica 4-5 volte superiore rispetto al carbone sudafricano, a causa della maggiore energia spesa nella colonna di desorbimento, e richieda anche una portata di solvente superiore di circa il 50%, mentre nessuna significativa differenza viene riscontrata nelle prestazioni della sezione di cattura della CO_2 . L'energia globalmente spesa per la purificazione di un kg di gas di sintesi nelle sezioni di desolforazione e decarbonizzazione è risultata pari a circa 2.6 MJ per il carbone Sulcis e pari a circa 2.1 MJ per il carbone sudafricano. Per il processo di purificazione del gas di sintesi da carbone Sulcis viene pertanto spesa un'energia pari al 45% dell'energia posseduta dal gas in uscita dalla sezione di decarbonizzazione, mentre questa percentuale scende al 38% con riferimento al carbone sudafricano.

Bibliografia

- [1] **Kohl, A.L. e Nielsen, R.B.** *Gas Purification 5th Edition*. Houston, Texas : Gulf publishing Company, 1997.
- [2] **Ju Shangguan, Litong Liang, Huiling Fan e Fang Shen**, *Influence of Gas Components on the Formation of Carbonyl Sulfide over Water-Gas Shift Catalyst B303Q*, *Journal of Natural Gas Chemistry* 16(2007), p. 53-59.
- [3] **Noble, R. D. e Stern, S. A.** *Membrane Separations Technology, Principles and Applications*. Amsterdam, The Netherlands : Elsevier Science B. V., 2003.
- [4] **Dindore, V.Y.**, *Gas Purification using Membrane Gas Absorption Processes*, University of Twente, the Netherlands : Enschede, 2003.
- [5] **Mohammad R.M. Abu-Zahra, Léon H.J. Schneiders, John P.M. Niederer, Paul H.M. Feron, Geert F. Versteeg**, *CO₂ capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine*. *International Journal of Greenhouse Gas Control I* (2007), p. 37-46.
- [6] **Mohammad R.M. Abu-Zahra, Léon H.J. Schneiders, John P.M. Niederer, Paul H.M. Feron, Geert F. Versteeg**, *CO₂ capture from power plants. Part II. A parametric study of the economical performance based on monoethanolamine*. *International Journal of Greenhouse Gas Control I* (2007), p. 135-142.
- [7] **C. Alie, L. Backham, E. Croiset, P.L. Douglas**, *Simulation of CO₂ capture using MEA scrubbing: a flowsheet decomposition method*. *Energy Conversion and Management* 46 (2005), p. 475-487.
- [8] **F.H. Geuzebroek, L.H.J.M. Schneiders, G.J.C. Kraaijveld, P.H.M. Feron**, *Exergy analysis of alkanolamine-based CO₂ removal unit with AspenPlus*. *Energy* 29 (2004), p. 1241-1248.
- [9] **Huttenhuis, P.J.G., Agrawal, N.J., Hogendoorn, J.A. e Versteeg, G.F.**, *Gas solubility of H₂S and CO₂ in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine*, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 55 (2007), p. 122-134.
- [10] **Lemoine, B., Yi-Gui Li, Cadours, R., Bouallou, C. e Richon, D.**, *Partial vapor pressure of CO₂ and H₂S over aqueous methyldiethanolamine solutions*, *Fluid Phase Equilibria* 172 (200), p. 261-277.
- [11] **Mandal, B.P., Biswas, A.K., Bandyopadhyay, S.S.**, *Selective absorption of H₂S from gas streams containing H₂S and CO₂ into aqueous solutions of -n.methyldiethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol*, *Separation and Purification Technology* 35 (2004), p. 191-202.
- [12] **Hong-Jian Xu, Cheng-Fang Zhang e Zhi-Sheng Zheng**, *Selective H₂S removal by nonaqueous methyldiethanolamine solutions in an experimental apparatus*, *Ind. Eng. Chem. Res* 41 (2002), p. 2953-2956.
- [13] **Markus Bolhàr-Nordenkamp, Anton Friedl, Ulrich Koss, Thomas Tork**, *Modelling selective H₂S absorption and desorption in an aqueous MDEA solution using a rate-based non-equilibrium approach*, *Chemical Engineering and Processing* 43 (2004), p. 701-715.