

ENEA

Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente

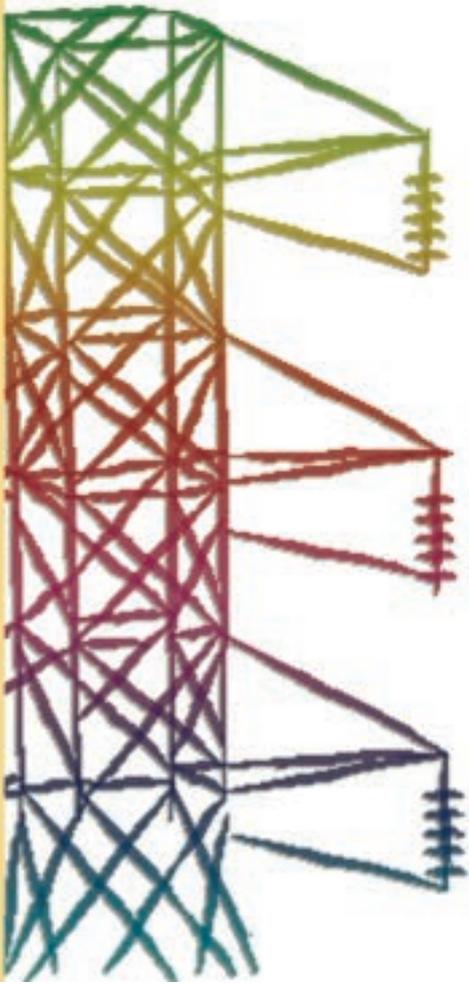


Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Analisi comparativa di diversi sorbenti nel processo di desolforazione a caldo

Caterina Frau





Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Analisi comparativa di diversi sorbenti nel processo di
desolforazione a caldo

Caterina Frau

ANALISI COMPARATIVA DI DIVERSI SORBENTI NEL PROCESSO DI DESOLFORAZIONE A CALDO

Caterina Frau (SOTACARBO)

Marzo 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone. Sviluppo di tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

**Accordo di collaborazione tra ENEA e SOTACARBO per l'attività di ricerca dal titolo
"Tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con
cattura e sequestro della CO₂"**

*nell'ambito del tema di ricerca 5.2.5.2.
"Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento
delle centrali a polverino di carbone" dell'accordo di programma MSE-ENEA*

Rapporto tecnico Attività 5.2.5.2.- C

Analisi comparativa di diversi sorbenti nel
processo di desolforazione a caldo

Eseguito da:	Caterina Frau	
Verifica	Alessandra Madeddu	
Supervisione	Carlo Amorino	

INDICE

<i>Premessa</i>	3
PARTE PRIMA: ANALISI DEI PROCESSI DI DESOLFORAZIONE A CALDO	4
INTRODUZIONE.....	5
1. IL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE - CENNI	6
2. PROBLEMATICHE LEGATE ALL'EMISSIONE DI ZOLFO	7
3. DEPURAZIONE AD ALTA TEMPERATURA	8
4. REAZIONE DI ADSORBIMENTO CON OSSIDI METALLICI RIGENERABILI	10
4.1 CONSIDERAZIONI CINETICHE.....	10
4.2 CONSIDERAZIONI TERMODINAMICHE.....	11
5. RIGENERAZIONE DEL SORBENTE	12
5.1 RIGENERAZIONE CON OSSIGENO IN CORRENTE DI ARIA	12
5.2 RIGENERAZIONE CON VAPORE	14
5.3 RIGENERAZIONE CON SO ₂ IN CORRENTE DI ARIA	14
6. SCREENING DEI SORBENTI	16
6.1 OSSIDO DI FERRO FE ₃ O ₄	18
6.2 OSSIDO DI ZINCO ZNO	20
6.3 OSSIDO DI STAGNO SNO ₂	21
6.4 ZINCO-FERRITE.....	22
6.5 ZINCO TITANATO	24
6.6 OSSIDO DI CERIO CeO ₂	24
7. TECNOLOGIE IMPIANTISTICHE	25
7.1 REATTORE A LETTO FISSO (FBR)	27
7.2 REATTORE A LETTO MOBILE (MBR).....	28
7.3 REATTORE A LETTO FLUIDO BOLLENTE (BFBR).....	28
7.4 REATTORE A LETTO CIRCOLANTE (CFBR)	29
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	31

PARTE SECONDA: SVILUPPO DI MODELLI TEORICI E SIMULAZIONI NUMERICHE RELATIVE AL PROCESSO DI DESOLFORAZIONE DEL GAS DI SINTESI, PROGETTAZIONE DI UN REATTORE “BENCH SCALE”	33
INTRODUZIONE	34
1. SVILUPPO TEORICO DI MODELLI MATEMATICI	34
1.1 REAZIONI CHIMICHE DELLA DESOLFORAZIONE	34
1.2 MODELLI CINETICI DELLA REAZIONE DESOLFORAZIONE	35
1.2.1 <i>Modello cinetico a cuore non convertito</i>	38
1.2.2 <i>Modello cinetico a zona intermedia</i>	47
1.3 MODELLI TEORICI DEL REATTORE DI DESOLFORAZIONE	55
1.3.1 <i>Reattore a letto fisso</i>	56
1.3.2 <i>Reattore a letto mobile</i>	64
2. SIMULAZIONI NUMERICHE DEL PROCESSO DI DESOLFORAZIONE DEL GAS DI SINTESI, PROGETTAZIONE DI UN REATTORE “BENCH SCALE”	70
2.1 PROBLEMI DI SCALE-UP	71
2.2 SVILUPPO E IMPLEMENTAZIONE DEL MODELLO PER LA PROGETTAZIONE DI UN REATTORE “BENCH SCALE”	74
2.2.1 <i>Il modello fisico</i>	74
2.2.2 <i>Il modello matematico</i>	76
2.2.3 <i>Il procedimento di calcolo</i>	80
2.2.4 <i>Il programma di calcolo</i>	81
2.2.5 <i>Risultati della simulazione numerica e discussione dei risultati ottenuti</i>	81
2.2.6 <i>Ulteriori sviluppi</i>	83
3 SIMULAZIONE NUMERICA DEL MODELLO DEL REATTORE DI DESOLFORAZIONE DELL’IMPIANTO SOTACARBO	83
3.1 L’IMPIANTO SOTACARBO PER L’OTTENIMENTO DI IDROGENO DA GASSIFICAZIONE DEL CARBONE	83
3.2 SISTEMA DI RIMOZIONE A CALDO DI H ₂ S DAL SYNGAS	84
3.3 RISULTATI DELLA SIMULAZIONE NUMERICA E DISCUSSIONE DEI RISULTATI OTTENUTI	86
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	91
SVILUPPO ATTIVITÀ SPERIMENTALE	93

Premessa

Il presente rapporto è stato sviluppato a fronte dell'Accordo di collaborazione tra ENEA e SOTACARBO S.p.A. stipulato il 26 marzo 2008, Prot. N. ENEA/2008/19034/TER e del relativo allegato tecnico per l'attività di ricerca dal titolo "Tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con cattura e sequestro della CO₂. In particolare il lavoro riguarda l'attività C. "Analisi comparativa di diversi sorbenti nel processo di desolforazione a caldo " relativo al Tema di Ricerca Area Carbone n.5.2.5.2 "Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone".

Parte Prima: Analisi dei processi di desolfurazione a caldo

Introduzione

Il carbone, inteso come energia immagazzinata in forma chimica nelle sostanze vegetali, è tra le risorse più preziose e versatili presenti sulla terra ed è stata utilizzata per scopi energetici sin da quando l'uomo ha scoperto il fuoco.

Dopo il grande utilizzo a partire dalla rivoluzione industriale e il grande boom dell'era del petrolio, che ha portato il carbone ad un ruolo di secondo piano nel panorama delle fonti energetiche, negli ultimi anni l'interesse che il carbone sta suscitando è fortemente aumentato nuovamente, soprattutto a causa della scarsità di petrolio, come fonte energetica primaria di transizione durante lo sviluppo di tecnologie che permettano l'utilizzo di energie rinnovabili, e dunque si ritiene che il carbone possa avere nel presente un ruolo importante nel soddisfare il fabbisogno energetico di un mondo in continua espansione.

Per queste ragioni si sono sviluppati e si stanno perfezionando numerosi processi di conversione del carbone in energia, fra i quali ricoprono un ruolo di primo piano i sistemi di gassificazione. In questi processi la materia prima viene gassificata ed il gas ottenuto viene depurato ed utilizzato per la produzione di energia diretta o utilizzato per la produzione di vettori energetici ad alto valore, come ad esempio l'idrogeno.

Uno degli ostacoli maggiori allo sviluppo su scala commerciale di questa tecnologia è rappresentato dalle elevate esigenze di rimozione dal gas di sintesi dei contaminanti presenti. Si tratta di tutti quei composti che possono creare gravi danni ai processi a valle della gassificazione o che possono essere considerati dannosi per l'ambiente e la cui emissione è limitata per legge.

Oggi è disponibile un gran numero di processi di depurazione: quelli tradizionali richiedono un raffreddamento del gas, seguito poi da un successivo riscaldamento che finiscono però per ridurre in modo significativo l'efficienza complessiva del processo. Lo sviluppo di processi di depurazione ad alta temperatura è un passo chiave per incrementare l'efficienza energetica del processo di gassificazione e contenere i costi dei prodotti finali.

Il presente lavoro è focalizzato sulla rimozione dei composti dello zolfo, soprattutto del

solfo di idrogeno, che deve essere ridotto a concentrazioni di poche ppm, sia per non danneggiare alcune parti dell'impianto che per ridurre l'impatto ambientale una volta che il solfo di idrogeno si trasforma in SO₂. È più economico, infatti, eliminare H₂S dal gas di sintesi che SO₂ dai prodotti della combustione.

La tecnologia della desolfurazione ad alta temperatura è ancora recente ed i risultati ottenuti dipendono in larga misura dagli adsorbenti utilizzati. Oggigiorno la ricerca si indirizza verso lo studio di materiali capaci di resistere a cicli di desolfurazione e rigenerazione e contemporaneamente di ridurre la concentrazione di H₂S a livelli molto bassi.

1. Il processo di gassificazione - *cenni*

Il processo di gassificazione del carbone realizza la conversione dei composti organici in gas di sintesi, attraverso lo sviluppo di reazioni chimiche con ossigeno e vapore d'acqua. Il gas di sintesi così prodotto è costituito da una miscela contenente principalmente CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ e, nel caso di gassificazione con aria, N₂, nonché piccole quantità di altri elementi perlopiù indesiderati come H₂S, COS, NH₃, HCl, TAR, polveri, etc.

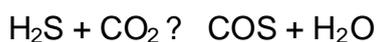
Uno schema cinetico lumped della gassificazione è il seguente:

$C + O_2 \rightarrow CO_2$	Combustione (reazione esotermica)
$C + 1/2O_2 \rightarrow CO$	Combustione (reazione esotermica)
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	Gassificazione (reazione endotermica)
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	Gassificazione (reazione endotermica)
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	Idrogassificazione (reazione esotermica)
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Shift Conversion (reazione esotermica)

Il carbone dunque, alimentato al gassificatore insieme ad ossigeno (eventualmente contenuto in una corrente di aria) e vapore d'acqua, subisce inizialmente una fase di riscaldamento, durante la quale libera dapprima l'acqua ed i composti gassosi volatili; successivamente, all'aumentare della temperatura, le strutture molecolari del carbone

vengono spezzate dando origine alla formazione di idrocarburi pesanti (TAR) e di un residuo costituito in pratica da carbonio puro (char), il quale partecipa al processo di gassificazione propriamente detto secondo lo schema cinetico sopra riportato.

I processi nei quali vengono impiegati combustibili ad elevato contenuto di zolfo conducono necessariamente alla produzione di un gas di sintesi grezzo ricco di composti solforati. Fra questi, il solfuro di idrogeno (H₂S) ed il solfuro di carbonile (COS) sono tra i più importanti prodotti indesiderati. Infatti le reazioni di gassificazione si sviluppano in atmosfera riducente, cosicché, contrariamente a quanto accade in un processo di combustione, lo zolfo presente nel combustibile si converte nei suoi composti ridotti. In particolare, l'H₂S si forma attraverso reazioni eterogenee gas/solido a partire dallo zolfo metallico contenuto nel carbone, e, in seguito, le reazioni si sviluppano anche in fase gassosa portando alla formazione di COS secondo lo schema cinetico:



A parità di tecnologie di gassificazione e di condizioni operative, la concentrazione di tali prodotti indesiderati risulta direttamente proporzionale al tenore di zolfo nel combustibile primario.

Come sopra accennato, il gas di sintesi così prodotto, è costituito da una miscela contenente principalmente CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ e diverse specie chimiche indesiderate. Tali impurità devono essere rimosse nella sezione di trattamento al fine di evitare l'immissione di inquinanti in atmosfera ed il danneggiamento delle apparecchiature attraversate dal gas di sintesi.

2 Problematiche legate all'emissione di zolfo

Si stima che circa la metà del flusso di zolfo verso l'atmosfera sia di origine naturale mentre l'altra metà abbia origini antropiche. Questo significa che rispetto al secolo precedente alla rivoluzione industriale, le emissioni di composti dello zolfo sono di fatto

raddoppiate, provocando fenomeni di inquinamento atmosferico e modificando le caratteristiche chimiche delle acque di precipitazione.

Le forme gassose in cui lo zolfo si presenta sono: solfuro di carbonile COS, bisolfuro di carbonile CS₂, solfuro di idrogeno H₂S, dimetilsolfuro (CH₃)₂S e biossido di zolfo SO₂.

I composti in forma ridotta, H₂S e (CH₃)₂S, si ossidano nell'atmosfera più o meno rapidamente passando a SO₂. hanno inoltre un tempo di vita relativamente breve per cui la loro distribuzione nell'atmosfera è variabile.

Un'altra fonte di SO₂ è la combustione del carbone. il tempo di vita del biossido di zolfo è approssimativamente una settimana, dopo di che si ossida e viene eliminato dall'atmosfera per precipitazione e deposizione in superficie come acido solforico H₂SO₄. A causa di questo tempo piuttosto breve, l'anidride solforosa SO₂ ha effetti principalmente su scala regionale, al contrario di quanto avviene per i gas serra.

I processi attraverso cui si elimina SO₂ dall'atmosfera sono essenzialmente le piogge acide e la deposizione secca.

La normativa di riferimento per l'emissione dello zolfo è la Direttiva europea del 30/78/1980, che stabilisce i valori limite ed i metodi di misurazione. Restrizioni più severe sono previste per le nuove installazioni, fra cui l'uso della tecnologia BATNEEC (Best Available Techniques Not Entailing Excessive Coasts) per ridurre le emissioni pericolose.

Oltre a problemi ambientali, i composti dello zolfo che si formano durante i processi di produzione di energia (principalmente H₂S), possono danneggiare l'impianto stesso, dando luogo ad avvelenamento di catalizzatori, fenomeni di corrosione, cattivi odori, rischi sanitari. L'eliminazione dei composti dello zolfo dai prodotti della gassificazione del carbone, prima di ogni trattamento successivo, è quindi di fondamentale importanza per il processo globale di produzione di energia.

3 Depurazione ad alta temperatura

La depurazione ad alta temperatura si propone come valida ed attraente alternativa al tradizionale processo di depurazione per via umida. Il procedimento consiste nella rimozione del particolato e nella desolforazione a condizioni di temperatura e pressione

che corrispondono all'uscita del gassificatore e/o all'entrata del successivo processo di utilizzazione del syngas.

L'interesse che suscita si giustifica con l'aumento dell'efficienza globale del processo, dal momento che riduce o elimina la necessità di raffreddamento del gas proveniente dalla gassificazione. Oltre ad i vantaggi energetici, si semplifica l'impianto, eliminando la necessità degli scambiatori di calore e del trattamento dei condensati.

La desolforazione ad alta temperatura è basata sull'adsorbimento su composti solidi, prevalentemente ossidi metallici, data la loro affinità con H_2S e la capacità di formare solfuri stabili. Tali ossidi costituiscono l'elemento attivo degli adsorbenti solidi: durante il processo di desolforazione, in condizioni riducenti, questi solidi adsorbono il solfuro di idrogeno e gli ossidi si convertono in solfuri metallici.

Gli adsorbenti utilizzati possono essere classificati differenziandoli in rigenerabili e non rigenerabili:

- adsorbenti non rigenerabili: contengono metalli alcalini (Ca, Ba, Sr) e vengono introdotti direttamente nel gassificatore a temperature di 1073-1273 K per realizzare la cosiddetta "desolforazione in situ". Tipici adsorbenti non rigenerabili sono il calcare e la dolomite.
- adsorbenti rigenerabili: contengono metalli di transizione (Fe, Zn, Mn, Cu, Ni, etc.) e vengono in contatto con il gas in un letto esterno al gassificatore. Adsorbenti di questo tipo possono essere basati su ossidi singoli, combinazione di ossidi differenti, combinazioni di ossido e inerte.

Oggi si preferiscono gli adsorbenti del secondo gruppo per la possibilità che offrono di essere rigenerati e ridurre in questo modo i rifiuti solidi prodotti, che altrimenti andrebbero trattati e poi smaltiti.

Lo studio e l'applicazione sulla desolforazione proposto in questo lavoro ha riguardato ossidi metallici rigenerabili.

4 Reazione di adsorbimento con ossidi metallici rigenerabili

Il ciclo di desolfurazione di un adsorbente metallico rigenerabile è composto da due fasi cicliche: la desolfurazione propriamente detta e la successiva rigenerazione, con aria, ossigeno o vapore, per recuperare la capacità di adsorbimento e riportare il metallo allo stato di ossidazione originale.

Entrambe le reazioni, di desolfurazione e rigenerazione del solido risultante, sono *non catalitiche*, dal momento che il solido prende parte alla reazione e le sue caratteristiche vengono modificate, in modo variabile secondo la composizione del gas.

Queste reazioni si possono rappresentare in forma generale con le seguenti equazioni, dove con Me si intende il generico elemento metallico:



La prima reazione può essere vista come una reazione di riduzione del metallo con trasformazione in solfato. L'elemento metallico dovrebbe essere stabile in ambiente riducente, ovvero la riduzione di MeO a MeS_x dovrebbe essere lenta e termodinamicamente sfavorevole, dal momento che ne provoca la volatilizzazione con conseguente perdita di materiale adsorbente e collasso della struttura del solido.

Una reazione indesiderata che spesso accompagna la reazione di rigenerazione è quella di formazione del solfato metallico:



Il solfato di metallo è inerte rispetto all'H₂S e la sua formazione costituisce una perdita di materiale attivo.

4.1 Considerazioni cinetiche

Con il termine adsorbimento, ci si riferisce ai processi eterogenei che coinvolgono un solido ed un fluido, in cui si stabiliscono legami tra la superficie del solido ed il composto reagente. La caratteristica del processo consiste proprio nell'utilizzo di un solido, che può adsorbire fino a minime tracce di soluto, rendendo il processo di adsorbimento ideale per

trattare le soluzioni particolarmente diluite. Se, come avviene in molti adsorbenti solidi, il solido è poroso, la superficie interessata non è solamente quella esterna, ma anche quella costituita dalle pareti interne dei pori e la capacità di adsorbimento è indicativamente proporzionale all'area superficiale. Per questo motivo gli adsorbenti commerciali hanno superfici specifiche nell'ordine di centinaia di metri quadrati per grammo.

Le forze che si instaurano tra le molecole dei gas e la superficie del solido possono essere fisiche o chimiche. In particolare, come nel caso della reazione di desolfurazione, l'adsorbimento chimico coinvolge forze di grande entità, ed è caratterizzato da alte energie di reazione.

Lo studio formale della cinetica di reazione è piuttosto complesso: nel calcolo della velocità della reazione di desolfurazione entrano in gioco anche i trasferimenti di massa e calore da una fase all'altra.

La reazione si considera costituita da tre fasi consecutive:

1. diffusione del gas reagente dall'interno della fase gassosa alla superficie del solido;
2. diffusione del gas attraverso la superficie della particella;
3. reazione chimica dei reagenti con il solido.

La resistenza alle differenti fasi può variare notevolmente, perciò si può considerare una di esse come "fase di controllo", cioè la fase che incontra la maggior resistenza. Generalmente però si preferisce parlare di "controllo misto": la maggior parte delle situazioni reali si svolgono in tale maniera.

Nella pratica la velocità della reazione dipende oltre che dai fenomeni sopra citati, anche dal trasferimento di calore, dal flusso di gas, e solidi attraverso il reattore e dai cambi nella struttura del solido: da tutti quei fenomeni cioè che influenzano il tasso di diffusione e l'area superficiale disponibile per la reazione.

4.2 Considerazioni termodinamiche

Lo studio termodinamico ci fornisce due tipi di informazione sulla reazione: il calore liberato o assorbito e il campo di esistenza della reazione.

Sul primo aspetto la letteratura non dedica uno studio approfondito, in quanto si suppone che le quantità di reagenti chimici siano troppo esigue perché modifichino la temperatura del sistema in maniera significativa in fase di desolfurazione. Generalmente ci si limita a considerare tale processo isoterma.

L'equilibrio della reazione, invece, è un aspetto che si considera soprattutto in fase di scelta del materiale sorbente, con lo scopo di selezionare il materiale che, nelle condizioni di lavoro, abbia la maggiore capacità di rimozione di H₂S. Considerazioni termodinamiche, infatti, permettono di calcolare la costante di equilibrio della reazione e, da questa, di determinare il campo di esistenza dei prodotti della reazione.

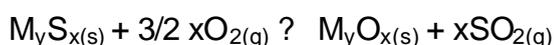
Il più importante criterio per la scelta di adsorbenti è generalmente basato su considerazioni termodinamiche, al fine di limitare la scelta a quei composti che sono capaci di ridurre la concentrazione di H₂S (valore all'equilibrio) al livello desiderato, alle condizioni di temperatura e pressione di processo.

5. Rigenerazione del sorbente

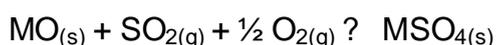
L'obiettivo primario della fase rigenerativa è rendere nuovamente attivo l'ossido metallico attraverso la reazione del metallo solforato con diversi partners reagenti in maniera da ritornare quanto più possibile al proprio stato originario. La reazione secondo cui avviene la rigenerazione è un'ossidazione, e le varie tecniche adottate si differenziano a seconda della sostanza ossidante utilizzata. Nel particolare, si adottano rigenerazioni con aria, ossigeno in corrente d'aria, con vapore, con anidride solforica. Ovviamente il reagente ossidante dipende dal particolare tipo di sorbente.

5.1 Rigenerazione con ossigeno in corrente di aria

La condizione affinché possa esserci la rigenerazione ottima del sorbente, è che questo possa riconvertirsi in ossido anziché in solfato, in accordo con la reazione:



La reazione di rigenerazione consiste in una ossidazione ed è caratterizzata da un forte rilascio energetico sotto forma di calore di reazione, per cui è richiesto un severo controllo sulla temperatura. Questo può essere effettuato attraverso la diluizione della corrente di lavaggio con grandi quantità di inerte, per prevenire la sinterizzazione del sorbente e la formazione di solfati, che avviene secondo la reazione:



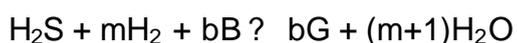
Nel caso dei differenti ossidi metallici, i parametri operativi quali la pressione parziale di questi, la temperatura, la cinetica delle reazioni competitive, determinano se sia possibile la formazione indesiderata dei composti solfati, inevitabile qualora la rigenerazione venga fatta in pressione. La reazione di ossidazione del solfuro metallico riduce la concentrazione di O_2 e fa aumentare la concentrazione di SO_2 , ed il calore generato durante la reazione fa crescere la temperatura. Dal momento che sia la quantità di solfati formatasi che la tendenza del sorbente al deterioramento, sono entrambe grandezze che variano in maniera proporzionale con il tempo, è necessario minimizzare il periodo in cui il sorbente si trova a temperature inferiori ad un certo valore. Infatti, in condizioni di alta temperatura, i solfati si decompongono, anche in presenza di O_2 e di SO_2 e quest'ultima viene rilasciata poi nello *stream* gassoso. Tuttavia la loro formazione e decomposizione causa stress meccanico alle particelle di adsorbente, e le ripetute espansioni e contrazioni subite ciclicamente possono provocare la rottura dei *pellets*, possono portare a perdite del sorbente, e ad una riduzione della reattività e capacità di adsorbimento nei confronti dello zolfo.

L'identificazione della formazione di solfati come meccanismo di degradazione del materiale sorbente è tuttavia incoraggiante, poiché la reazione di solfatazione può essere minimizzata ed evitata mediante uso di desolforatori e rigeneratori a letto fluido e/o aggiunta in miscela di altri metalli, come ad esempio Cu. Con il primo sistema, infatti, si rendono minimi i tempi di contatto tra sorbente e gas di rigenerazione, mentre con il secondo sistema si agisce rendendo termodinamicamente sfavorevole la reazione.

Qualora si operi la rigenerazione con O_2 in corrente di aria, il principale prodotto è costituito da SO_2 , in concentrazioni di 2-14 vol% [8].

5.2 Rigenerazione con vapore

Questo trattamento, per il quale viene utilizzato vapore surriscaldato a media pressione, è possibile quando adeguate condizioni termodinamiche permettono la reversibilità della reazione di adsorbimento di H₂S [6] :



B: sorbente;

G: prodotto solforato.

La differenza tra il trattamento rigenerativo con vapore e il trattamento condotto in corrente di aria è che l'uso di vapore permette di operare con più affidabilità e sicurezza. Per prima cosa, la temperatura di rigenerazione è in questo caso inferiore, e, mentre la rigenerazione con aria è altamente esotermica, questa è termo-neutrale. Secondariamente, ma cosa che è molto importante, il vapore non forma miscela esplosiva con il syngas. Terzo punto, lo zolfo viene recuperato come H₂S, che può essere facilmente convertito in zolfo elementare attraverso una unità Claus.

Una ulteriore caratteristica della rigenerazione condotta con vapore è che il sorbente non varia le sue capacità meccanico-fisiche e la sua vita utile è maggiore, rimanendo pressoché inalterata la propria capacità reattiva nei confronti di H₂S.

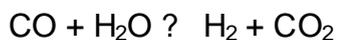
La quantità di vapore richiesta per il trattamento è in rapporto di circa 30:1 rispetto alla quantità di zolfo che deve essere rimossa [12] . Quindi, questo tipo di rigenerazione può essere applicata in caso di trattamento di syngas ottenuto da carbone a basso tenore di zolfo, in quanto, altrimenti, il consumo di vapore diventa significativamente oneroso.

5.3 Rigenerazione con SO₂ in corrente di aria

I sorbenti a base di Fe, Mn, Ce, possono essere rigenerati attraverso un trattamento condotto con SO₂, che porta al rilascio di zolfo in forma elementare. Nel range di temperature $T = 350 \div 750$ °C, al contrario, questo tipo di rigenerazione non può essere applicata su sorbenti a base di Zn. Qualora come materiale sorbente venga usata una miscela di differenti ossidi metallici, come ad esempio zinco ferriti, è necessario provvedere ad una rigenerazione mista, utilizzando direttamente SO₂ per la parte

contenente Fe, e O₂ per gli altri componenti.

Sulla base di tali considerazioni, è stata sviluppata la tecnologia DSRP (Direct Sulfur Recovery Process), che si è poi evoluta ed adattata nella AHGP (Advanced Hot Gas Process) [13]. Questa può essere adottata restrittivamente nel caso in cui la desolforazione avvenga in un reattore a letto trascinato, ed il materiale sorbente sia costituito da una miscela di ossidi rigenerabili con SO₂ ed ossidi rigenerabili con O₂. La sezione di rigenerazione, secondo il DSRP, consta di un processo a due stadi, che ha luogo in due reattori catalitici in serie, in cui entrano in controcorrente il sorbente da rigenerare, nel primo reattore, e la corrente di lavaggio, nel secondo reattore. Tale corrente di lavaggio è costituita inizialmente da aria contenente O₂, che opera la rigenerazione di una parte del materiale sorbente, e che nel passaggio si arricchisce in SO₂ per effetto del desorbimento. Il flusso così costituito entra nel primo reattore, dove opera la rigenerazione del restante sorbente. Le reazioni che portano al recupero di zolfo avvengono secondo lo schema cinetico seguente:



Il primo reattore converte circa il 95% della SO₂ presente portandolo a zolfo elementare, il quale viene rimosso in un condensatore, mediante il raffreddamento del gas in uscita, con un recupero del 99%. La produzione di S è strettamente legata alla velocità di circolazione del sorbente ed è indipendente dalla velocità del gas da rigenerare.

6. Screening dei sorbenti.

Lo studio degli adsorbenti per la desolforazione a caldo dei gas è stato portato avanti da oltre venti anni da numerosissimi gruppi di ricerca, perciò le conclusioni raggiunte sono molto diverse ed a volte in contrasto fra loro. Per selezionare un gruppo di adsorbenti idonei ad essere applicati nel processo in oggetto, è necessario vagliare le informazioni disponibili in letteratura tenendo conto dei seguenti discriminanti:

- Origine del gas da sottoporre a trattamento;
- Intervallo di temperatura di reazione;
- Intervallo di pressione.

Per quanto riguarda le condizioni di temperatura alle quali si svolge la reazione, esistono almeno due differenti opinioni: secondo una scuola di pensiero, si ritiene che la desolforazione a temperature elevate (fra 500 e 700 °C) sia più efficiente, mentre l'altra considera temperature di processo più moderate (350 – 550 °C).

Negli anni passati, infatti, diversi studi sono stati svolti con particolare attenzione sull'uso, nella desolforazione a caldo di correnti gassose, di ossidi metallici a temperature al di sopra di 600°C, in relazione al fatto che il trattamento ad alte temperature apporta un beneficio in termini di efficienza termica del ciclo globale. Tuttavia pochi ossidi metallici sono capaci di ridurre al di sotto dei limiti richiesti il contenuto di H₂S nel fuel gas, quando si operi in condizioni di alta temperatura per lunghi periodi di tempo. Come risultato, la scelta era basata su un numero limitato di ossidi metallici, e dettata, come prima ribadito, principalmente da considerazioni di equilibrio termodinamico.

Recentemente si è volta l'attenzione anche verso temperature inferiori, poiché si è dimostrato che le perdite in efficienza termica incontrate riducendo la temperatura operativa nel range 350-550 °C, sono relativamente piccole. Aumentando il possibile intervallo termico di lavoro, si può, di conseguenza, effettuare una scelta più ampia tra un maggiore numero di sorbenti. Le caratteristiche di alcuni ossidi metallici usati per la desolforazione di gas caldi sono riportate in Tab. 1.1.

Materiale sorbente	T solforazione [°C]	T rigenerazione [°C]	Sorbente utilizzato [%]	H ₂ S in uscita [ppmv]
ossido di ferro	360-500	500-650	25-45	<100
ossido di zinco	480-540	500-700	50-70	<1
ossido di stagno	380-500	450-500	85	<100
zinco ferrite	450-600	600	20-80	<20
zinco titanato	450-750	600-750	40-60	<10
ossido di cerio	750-1000	600	90	<100

Tab. 1.1- Caratteristiche di materiali sorbenti (ossidi metallici)

Le principali caratteristiche richieste ad un sorbente metallico preposto alla desolforazione a caldo, è che esso dovrebbe selettivamente reagire con H₂S e COS, in ambiente riducente e sotto determinate condizioni, quali:

- Equilibrio termodinamico favorevole, tale da garantire una efficienza di rimozione $\eta \geq 0,99$ nel range di temperatura $T=350-650^{\circ}\text{C}$;
- Minimizzazione delle reazioni indesiderate, come ad esempio interazioni con HCl, CO, H₂;
- Possibile e facile conversione del solfuro metallico (prodotto durante la desolforazione della corrente gas) ad ossido piuttosto che a solfato, durante la rigenerazione;
- Stabilità meccanica e chimica del sorbente, tale da garantire una perdita minima durante i ripetuti cicli di solforazione-rigenerazione.

Le proprietà fisiche e meccaniche del sorbente, come dimensioni, superficie di interfaccia gas/solido, resistenza a rottura, sono dettate dalla tipologia di reattore usato per la fase di solforazione e quella di rigenerazione.

Anche la stabilità chimica dell'ossido metallico, la sua reattività rispetto ad H₂S ed il suo andamento con la temperatura, sono da considerarsi parametri di notevole importanza. L'innalzamento della reattività del sorbente può essere ottenuto mediante uso di particelle caratterizzate da dimensioni minori, con alta porosità e grandi superfici interfacciali.

Tuttavia, la resistenza al deterioramento e la resistenza alla rottura sono, per loro

definizione, parametri il cui valore varia in maniera inversamente proporzionale alla porosità ed all'area interfacciale. È perciò necessario determinare dei parametri per una scelta di compromesso.

Le proprietà caratterizzanti del sorbente sono:

- Dimensione e forma;
- Capacità di adsorbimento per H₂S e COS;
- Massimo numero di cicli di solforazione/rigenerazione sostenibili;
- Massima temperatura a cui è possibile effettuare la rigenerazione;
- Costo.

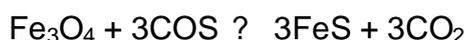
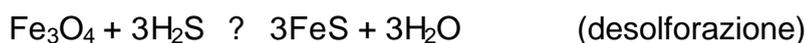
A seguito delle considerazioni fatte finora, gli adsorbenti ritenuti presi in considerazione in questo lavoro sono:

- ossido di ferro;
- ossido di zinco;
- ossido di stagno;
- zinco-ferrite;
- titanato di zinco;
- ossido di cerio.

Nei seguenti paragrafi è riportata una descrizione di tali sorbenti.

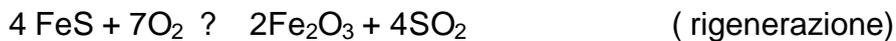
6.1 Ossido di ferro Fe₃O₄

L'ossido ferrico (magnetite) agisce come adsorbente nei confronti di H₂S in accordo con lo schema cinetico seguente:



Durante la fase di desolforazione, si assiste dunque alla conversione della magnetite a solfuro di ferro, che costituisce il sorbente esausto, e questo viene rigenerato con O₂ in

corrente di aria secondo le reazioni:



dove quest'ultima reazione rappresenta la simultanea ossidazione del sorbente rimasto inutilizzato. In seguito l' Fe_2O_3 prodotto dalle due reazioni precedenti è ridotto a Fe_3O_4 reagendo con H_2 e CO secondo la:



Alcuni studi condotti sulle prestazioni della magnetite, hanno evidenziato che, quando la desolforazione del syngas è condotta a temperature superiori a $T=550^\circ\text{C}$, l'equilibrio termodinamico che viene a crearsi porta a conversioni del Fe_3O_4 basse [2], se confrontate con quelle relative ad altri ossidi metallici, perciò l'interesse nello sviluppo dell'uso di questo sorbente si è fortemente ridotto. Tuttavia, per temperature dell'ordine di $T=400-450^\circ\text{C}$, la reattività nei confronti di H_2S è alta, e questo ne permette comunque un vasto uso.

Per ciò che concerne la reazione di rigenerazione, che avviene per ossidazione, questa è fortemente esotermica e potrebbe determinare un calo nelle performances del sorbente, la sua riduzione a metallo ed l'eventuale perdita per sinterizzazione e volatilizzazione. L'innalzamento della temperatura durante la rigenerazione è di norma tenuto sotto controllo mantenendo l'agente ossidante a basso tenore di concentrazione nella corrente rigenerativa ($\text{O}_2 < 1.5 \text{ %vol}$).

Anche il contenuto in vapore nella corrente da trattare gioca un ruolo importante qualora si operi la rigenerazione su magnetite. Infatti, nei processi ad alta temperatura e bassa concentrazione di vapore nel gas da carbone, in presenza di Fe, si assiste alla formazione di soot (particelle a base di carbonio generate durante la combustione, che fanno assimilare il comportamento dei gas combusti a quello di un corpo nero). D'altra parte il vapore è un prodotto della reazione di desolforazione, ed alte concentrazioni possono influenzare l'equilibrio di adsorbimento spostandolo verso sinistra.

Si riportano di seguito alcuni dati di massima su lavori reperiti in letteratura:

MHI & CRIEPI [3] : Reattore a letto fisso

- 3 unità pressurizzate che lavorano sequenzialmente;
- Parametri operativi per adsorbimento: T = 420°C, P = 25 bar;
- Sorbente: Fe₃O₄ supportato su TiO₂ in struttura a nido d'ape.

IHI & NEDO [4] : Reattore a letto fluido

- Processo in continuo a 2 stadi;
- Parametri operativi per adsorbimento: T = 370-420°C, P = 25 bar;
- Parametri operativi per adsorbimento: T = 750°C;
- Rimozione dello S: ? = 90-95 %;
- Trattamento gas acidi con antracite e catalizzatore per recupero di S puro.

Nelle prove effettuate, le particelle di sorbente hanno mostrato limitata stabilità fisica e chimica.

KHI [5] : Reattore a letto mobile

- Parametri operativi per adsorbimento: T = 420°C, P = 25 bar;
- Sorbente: Fe₃O₄ (6.2-8.4 %wt) supportato su mullite, con forma sferica con dp = 1.1-1.4 mm

6.2 Ossido di zinco ZnO

L'ossido di zinco ZnO è il sorbente che mostra avere le migliori performances per temperature moderate, comprese nel range T = 340-540 °C. I principali vantaggi offerti dal suo utilizzo nelle reazioni di desolfurazione sono una termodinamica fortemente favorevole ed un'elevata velocità di reazione alle temperature di interesse industriale. Il limite principale è, invece, che in atmosfera riducente, come quella del syngas, è sottoposto facilmente ad una riduzione a zinco elementare e quindi volatilizzazione al di sopra di T = 600 °C, con conseguente perdita di sorbente. Il suo uso è quasi esclusivamente in miscela, con addizione di composti adsorbenti od inerti.

La reazione di desolfurazione è strettamente dipendente dalla composizione del gas, più che dalla concentrazione di H₂S, e può essere espressa come segue:





A causa della forte affinità fra lo zinco e lo zolfo, la rigenerazione deve essere condotta con ossigeno anziché con aria. Il contenuto di O_2 nel gas di depurazione però deve essere basso perché l'ossidazione del ZnS a ZnO è una reazione fortemente esotermica e la temperatura, se non controllata, porta alla sinterizzazione e alla perdita di attività del solido adsorbente.

6.3 Ossido di stagno SnO_2

L'ossido di stagno SnO_2 agisce da adsorbente nei confronti di H_2S secondo la reazione:



la quale, nell'intervallo di temperatura di interesse, è reversibile ed è quindi consentito effettuare la rigenerazione di tale materiale in corrente di vapore [6]. Tipicamente il processo ha luogo in condizioni di media pressione $P = 20$ bar, e a $T=400-450$ °C, in quanto per temperature $T < 400$ °C, la reazione chimica avviene lentamente e nel sistema reagente (reazione gas-solido con trasporto di materia) si instaura un regime cinetico.

Diversi studi hanno dimostrato che l' SnO_2 presenta una forte attività catalitica nei confronti della reazione di idrolisi del COS:



Il COS può dunque essere rimosso insieme all' H_2S . Al contrario, l'attività catalitica nei confronti della reazione di CO-shift è pressoché nulla.

I possibili problemi che possono verificarsi quando viene utilizzato l' SnO_2 come sorbente, sono:

- Per $T > 231,9$ °C, Sn è stabile in fase liquida e forma metallica. Per evitare la riduzione da SnO_2 a Sn metallo, è necessario verificare che il rapporto delle concentrazioni $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ nella corrente da trattare sia superiore ad un determinato valore in dipendenza dalla temperatura, e, nel caso, provvedere ad una addizione di vapore alla corrente da trattare;

- La presenza di composti alogenurici di Sn volatili, che portano alla perdita di Sn (il Cl è l'unico alogeno probabilmente presente nel gas che potrebbe portare a perdite consistenti di Sn e che è necessario verificare):



Le attività sperimentali sull'utilizzo di SnO come sorbente nei processi di desolforazione a caldo, sono state condotte essenzialmente dalla Haldor Topsøe, ed sono state effettuate utilizzando un'apparecchiatura costituita da un reattore da laboratorio a letto fisso con H = 0.5 m realizzato in acciaio inossidabile, una unità per la preparazione del gas, uno scambiatore/evaporatore, il reattore, uno scambiatore/condensatore. La dimensione del *pellet* di sorbente, di forma cilindrica, è stata di: h = 3.5 mm; d = 4.2 mm.

I risultati ottenuti hanno mostrato il raggiungimento di valori di concentrazione dei componenti di reazione abbastanza simili a quelli previsti dall'equilibrio chimico relativo alla temperatura di lavoro. In particolare la concentrazione di S residuo nella corrente trattata è stata dell'ordine dei ppm.

Il sorbente, dopo i cicli di desolforazione e rigenerazione subiti durante il processo, è rimasto pressoché intatto chimicamente e le sue proprietà meccaniche sono rimaste pressoché inalterate

6.4 Zinco-ferrite

È costituita da una miscela equimolare di Zn e Fe₂O₃ con formula ZnFe₂O₄.

L'aggiunta di ZnO all'ossido di ferro ha permesso di ottenere un miglioramento della capacità di adsorbimento del Fe₃O₄ e ha consentito lo svolgersi del processo di desolforazione a temperature superiori, dell'ordine T = 500-600 °C.

La capacità di adsorbimento teorica di ZnFe₂O₄, basata sulla sua composizione stechiometrica, è di 0.39 g S/g sorbente fresco, ma nella pratica il valore non va oltre il 40-50 % rispetto alla sua capacità teorica.

Il limite massimo di temperatura di utilizzo, pari a 650 °C, richiesto per i processi in cui viene utilizzata la zinco-ferrite, è dovuto alla tendenza mostrata da Fe₃O₄ alla riduzione ad

FeO e successivo passaggio a Fe elementare. Inoltre, per $T > 677 \text{ °C}$, anche lo ZnO subisce reazione di riduzione a Zn elementare, a cui si accompagna evaporazione e perdita del metallo.

Rispetto ai sopra citati ossidi di Fe, la zinco-ferrite consente di ottenere efficienze di rimozione dello S più elevate, raggiungendo valori $\eta = 0.99$. La concentrazione di vapore d'acqua nella corrente di syngas da trattare ha poca influenza sull'adsorbimento rispetto a quella mostrata con l'uso di magnetite pura.

Attività sperimentali [7] hanno mostrato che si presenta una forte degradazione della ZnFe_2O_4 quando nel letto è presente carbone o quando la concentrazione di vapore nel syngas è bassa (si assiste alla formazione di soot a causa della presenza del Fe nella miscela). Altri studi [8] condotti utilizzando particelle di ZnFe_2O_4 con $d_p = 50\text{-}300 \mu\text{m}$, hanno sottolineato una perdita eccessiva di sorbente qualora si faccia avvenire l'adsorbimento a $T = 625 \text{ °C}$. Si è concluso dunque che il campo di applicabilità della zinco-ferrite come sorbente per la desolforazione a caldo è limitata a $T < 600 \text{ °C}$ e trattamento di correnti moderatamente riducenti. Per temperature di reazione più elevate si ha deterioramento che si manifesta con la decomposizione della ZnFe_2O_4 rispettivamente a ZnO e FeO, che, a loro volta, si riducono a metalli elementari. La formazione di solfati viene controllata attraverso la concentrazione di O_2 nella corrente rigenerativa.

La reattività del sorbente è influenzata dalle tecniche con cui esso è preparato, come è stato dimostrato da differenti studi condotti sull'argomento [9], a causa della diversa disponibilità dei siti attivi. Per conferire durezza strutturale e ulteriore porosità alla zinco-ferrite, vengono utilizzati materiali di supporto come silice ed allumina.

Di seguito vengono riportati alcuni dati su lavori di letteratura:

- TDA Research Inc. & Norton Chemical Process Products Corporation [10] : Reattore a letto mobile

Sono state effettuate diverse prove a differenti valori di temperatura, per stabilire il tempo di *breakthrough* nel caso di uso di ZnFe_2O_4 :

- Per $T = 315 \text{ °C} \rightarrow t_{bt} > 30 \text{ min}$;
- Per $T = 370 \text{ °C} \rightarrow t_{bt} > 180 \text{ min}$;
- Per $T = 480 \text{ °C} \rightarrow t_{bt} > 420 \text{ min}$

Il sorbente ha mostrato un'alta resistenza allo scheggiamento, un carico di S adsorbito adeguato alle aspettative, alta reattività a temperature abbastanza basse.

- United Catalyst Inc. [7] : Reattore a letto fisso

È stato condotto uno studio su un sorbente sviluppato su $ZnFe_2O_4$ denominato T-24658 con 2 wt% di bentonite, con *pellet* di forma cilindrica con $d_p = 0.5$ cm, $h = 1.25$ cm. Il test ha avuto una durata di 600 hr, comprensivo di 4 cicli di adsorbimento/rigenerazione ed un adsorbimento, che ha portato ad una efficienza di rimozione di S pari ad $\eta = 0.999$.

6.5 Zinco titanato

Questo sorbente viene prodotto mediante reazione in fase solida tra ZnO e TiO_2 condotta alla temperatura $T = 760-890$ °C. L'aggiunta di inerte TiO_2 è dovuta alla sua proprietà stabilizzante nei confronti di ZnO, in quanto ne limita la velocità di riduzione di 9 volte [11] e quindi limita le perdite di sorbente attivo dovute all'evaporazione del metallo. Rispetto alla $ZnFe_2O_4$, il titanato di Zn risulta, in generale, più costoso, ma il suo uso consente di operare la desolforazione a temperature fino a $T = 725$ °C.

È stato necessario condurre numerosi studi [7] volti a determinare la composizione ottima della miscela, in quanto all'aumentare del contenuto di ZnO, diminuisce la stabilità del sorbente, ma aumenta la sua capacità di rimozione nei confronti di H_2S . I risultati hanno mostrato che la composizione ottima della miscela è ottenuta per un rapporto $ZnO/TiO_2 \cong 1.5$, che corrisponde ad un contenuto in Zn = 64.4 wt%.

Qualora venga usato questo tipo di sorbente, è necessario, in fase di rigenerazione, mantenere restrittivamente la temperatura nel campo $T = 725-760$ °C, infatti con $T > 725$ °C si impedisce la formazione di solfati, mentre con $T < 760$ °C si impedisce la sinterizzazione del ZnO.

6.6 Ossido di cerio CeO_2

Alcuni studi sono stati condotti [8] al fine di valutare le prestazioni dell'ossido di cerio CeO_2 , attraverso i quali si è dimostrato che la termodinamica del sistema CeO_2-H_2S è meno favorevole rispetto a quella del sistema $ZnO-H_2S$ nelle medesime condizioni

operative.

Un'altra caratteristica del CeO_2 è che ha un costo elevato ed una forte tendenza alla degradazione fisica, che ne sconsigliano l'uso. I differenti lavori riportati in letteratura sono stati eseguiti per verificare l'elevata facilità di rigenerazione, che è possibile anche con SO_2 in corrente di aria (con tecniche di recupero diretto di S), senza che si verifichino formazioni di sottoprodotti.

L'ossido di cerio ha notevoli caratteristiche desolforizzanti ($\text{H}_2\text{S} < 20$ ppm residuo nella corrente di syngas trattato) quando venga utilizzato in operazioni con $T > 600$ °C ed in presenza di correnti fortemente riducenti. A temperature inferiori, con l'uso di CeO_2 , a causa della bassa capacità di adsorbimento nei confronti di H_2S , è necessario lavorare con più stadi (normalmente due)

7. Tecnologie impiantistiche

In generale, per la realizzazione di una sezione di trattamento a caldo riguardo la desolfurazione di correnti gassose, sono necessari due reattori, che possono operare con configurazione in parallelo o in serie.

Le tipologie di reattore possibili in cui possono essere effettuati i cicli di solforazione e rigenerazione di un sorbente, possono essere catalogate in tipologie distinte **[8]** :

- Reattori a letto fisso (fixed bed reactors FBR);
- Reattori a letto mobile (moving bed reactors MBR);
- Reattori a letto fluido bollente (bubbling fluidised bed reactors BFBR);
- Reattori a letto trascinato o circolante (circulating fluidised bed reactors CFBR or transport reactors).

La scelta sulla tipologia di reattore, dipende principalmente dalla composizione del gas di sintesi e dalle condizioni operative richieste dal processo globale in cui la sezione di desolfurazione è inserita. Inoltre, la progettazione del reattore influenza esso stesso le proprietà meccaniche e fisiche richieste per il sorbente, e quindi il tipo di sorbente.

Le principali caratteristiche che contraddistinguono le diverse tecnologie sopra citate ed le caratteristiche del sorbente richieste da ciascuna di esse per una buona operatività, sono riportati in Tab 3.1 [14] .

Nell'arrangiamento impiantistico che riguarda i reattori usati per la desolfurazione e la rigenerazione del sorbente, sono tipicamente adottate tecnologie dello stesso tipo, dimensione e materiale di costruzione, mentre può esistere differenza tra le condizioni operative scelte per ognuno dei due processi. Tuttavia, poiché i reattori a letto fluido bollente ed a letto fluido circolante richiedono particelle di simili dimensioni, c'è una tendenza allo sviluppo di sistemi ibridi che permettano di ottenere i vantaggi di un adsorbitore a letto bollente insieme a quelli di un rigeneratore a letto fluido circolante **0**.

<i>Reattore</i>	FBR	MBR	BFBR	CFBR
<i>Progetto dell'apparecchiatura</i>				
Dimensioni	grandi	medie	medie	piccole
Funzionamento	intermittente	continuo	continuo	continuo
Affidabilità	media	media	alta	alta
Perdite di carico	alte	alte/medie	medie	basse
Velocità di trasporto massico e termico	media	media	alta	molto alta
Sistema di trasporto solidi	nessuno	convogliatore	pneumatico	pneumatico
Potenza ausiliaria richiesta	media	bassa	alta	alta
<i>Proprietà del materiale sorbente</i>				
Dimensioni delle particelle	3-6 mm	3-6 mm	100-300 µm	100-300 µm
Tempo di ritenzione	ore	ore	minuti	secondi
Velocità di deterioramento fisico	bassa	media	alta	alta
Costo del materiale sorbente	alto	alto	basso	Basso
<i>Studi</i>	MHI	GE	IHI	MW Kellogg

Tab. 3.1- Principali caratteristiche di reattori impiegati nella desolfurazione.

7.1 Reattore a letto fisso (FBR)

In passato il concetto di processo di desolfurazione era basato sulla combinazione di due reattori a letto fisso. Adottando questa soluzione impiantistica, durante le normali condizioni operative, la desolfurazione ha luogo in un reattore e viene fatta andare avanti fino a quando il contenuto di H₂S nella corrente di gas in uscita dall'apparecchiatura non raggiunge il valore di soglia o valore di *breakthrough*. A questo punto lo stream di gas combusto viene indirizzato al secondo reattore che, essendo stato in rigenerazione durante questo tempo, contiene il sorbente fresco.

Il maggior pregio che compete a questa classe di reattori è il fatto che essi sono facilmente modellabili. D'altro canto esistono numerosi svantaggi, che includono tra gli altri:

- Funzionamento con operazioni intermittenti;
- Difficile gestione dello scambio termico all'interno della apparecchiatura (in caso di reazione fortemente esotermica si possono verificare condizioni di *runaway* (eccessiva sensibilità al parametro T) e conseguente riduzione della selettività, inaffidabilità, danni all'apparecchiatura in caso di raggiungimento di temperature superiori al limite di resistenza del materiale);
- Alti costi di investimento, sia per quanto riguarda i sorbenti, sia per le valvole con resistenza ad alta temperatura richieste per permettere lo *switch* tra i due reattori.

Il sistema a letto fisso richiede uso di *pellets* di dimensione relativamente grandi ($d_p = 3-6$ mm), capaci di assicurare determinate velocità della corrente di syngas e basse perdite di carico. Tuttavia, poiché vi è una resistenza elevata alla diffusione della fase gas nei pori dovuta alle grandi dimensioni delle particelle, è necessario utilizzare come riempimento un materiale sorbente altamente reattivo.

Per ciò che concerne la resistenza alla degradazione, le richieste non sono elevate, in quanto il movimento del sorbente nel letto è minimo.

Come precedentemente detto, la reazione di rigenerazione può portare a significativi aumenti di temperatura, che mettono in luce l'importanza di un severo controllo sul sistema e della scelta del materiale di costruzione dei reattori. Da queste considerazioni è facile evincere che questa soluzione comporta alti costi di investimento e manutenzione.

7.2 Reattore a letto mobile (MBR)

Molti degli svantaggi di un sistema a letto fisso possono essere superati utilizzando reattori a letto mobile, in cui la desolfurazione e la rigenerazione hanno luogo in due separate apparecchiature ed il sorbente è trasportato ciclicamente da un reattore all'altro.

Possono essere così evitati i potenziali problemi che possono verificarsi durante il funzionamento del reattore a letto fisso dovuti a fasi critiche come ad esempio lo *switch* (deviazione del flusso) di volumi di gas, il *purging* (fase di spurgo) del reattore con gas inerti, la variazione nella composizione del gas combusto e del gas di rigenerazione, l'esposizione del reattore stesso a ripetuti cicli chimici, di pressione e termici. È inoltre da considerare che le caratteristiche del trasferimento del calore dei reattori a letto mobile sono più favorevoli rispetto a quelle di un reattore a letto fisso.

I reattori a letto mobile possono essere descritti come dei letti fissi in cui i solidi, continuamente aggiunti nella parte superiore del letto, si convertono secondo la reazione a cui sono sottoposti man mano che attraversano lentamente il reattore. Dopo un passaggio, il sorbente è trasferito in un secondo reattore della stessa tipologia, dove viene sottoposto a rigenerazione. Il continuo ricircolo di sorbente elimina la necessità di valvole di *switch* e riduce la severa richiesta sui materiali con cui sono costruiti i reattori a letto fisso.

Tuttavia, le operazioni in continuo richiedono un sorbente che possieda caratteristiche di alta resistenza al deterioramento ed alla rottura. Particolare attenzione va fatta in sede di scelta del sorbente, riguardo a parametri come fattore di forma, dimensione, capacità di adsorbimento.

7.3 Reattore a letto fluido bollente (BFBR)

La soluzione offerta da un reattore a letto fluido bollente è progettualmente più semplice rispetto a quella di un reattore a letto mobile o a letto trascinato ed è in grado di offrire un buon compromesso tra la complessità del reattore a letto trascinato e le richieste stringenti circa il controllo della temperatura necessarie per il buon funzionamento di un sistema a letto mobile.

I vantaggi mostrati dalla tecnologia a letto fluido sono diversi, e nello specifico includono

tra gli altri il conseguimento di un buon miscelamento del materiale solido/ sorbente, che permette di mantenere in ambiente di reazione una temperatura uniforme e che assicura quindi ottime prestazioni di scambio termico. I processi di desolfurazione e di rigenerazione del materiale sorbente avvengono in due diverse apparecchiature, in maniera pressoché isoterma in ognuna, con una bassa velocità di circolazione del solido tra i due reattori (simile a quella usata in un reattore a letto mobile). La separazione in diverse specifiche unità di reazione, permette ai due reattori di operare a temperature significativamente differenti fra loro, al valore ottimale previsto per ciascun processo.

Per ciò che riguarda le richieste di resistenza del materiale sorbente, queste non sono così restrittive come quelle nel caso in cui si utilizzi un reattore a letto trascinato, in quanto il solido viene trasferito da una unità all'altra per gravità o attraverso una linea di trasporto esterna.

Per mantenere un buon grado di fluidizzazione, il sorbente, in forma granulare, deve possedere dimensioni nel range ottimo $d_p = 100-300 \mu\text{m}$.

I tempi di residenza nel reattore sono del tutto simili a quelli previsti in un letto trascinato (1-10 s), ma dal momento che i solidi sono in fase densa, le richieste circa la reattività del sorbente e la resistenza al deterioramento per attrito non sono troppo stringenti.

7.4 Reattore a letto circolante (CFBR)

Generalmente questa soluzione prevede due sezioni, una di adsorbimento ed una di rigenerazione, accoppiate con un sistema di circolazione continua del sorbente.

I vantaggi offerti dalla scelta di un reattore a letto fluido circolante o trascinato, possono essere così raccolti:

- Ridotta quantità di sorbente in situ;
- Brevi tempi di esposizione del sorbente ad ambiente gassoso reattivo durante la desolfurazione e la rigenerazione;
- Capacità dell'apparecchiatura a trattare un'alimentazione in fase gas contenente fini, eliminando la necessità di un filtro a barriera;
- Rigenerazione di una sola parte della corrente di solido circolante, in maniera da permettere un più semplice controllo della temperatura e da evitare l'uso di un

- diluente per l'assorbimento del calore generato;
- Quantità di zolfo adsorbita per ciclo di attraversamento nell'ordine di 2-4 %, il che elimina la necessità di utilizzo di un sorbente fortemente reattivo nei confronti di composti solforati.

Il tempo di residenza del sorbente nel reattore di desolfurazione (1-2 s), è significativamente più breve rispetto a quello impiegato nel reattore di rigenerazione, al fine di assicurare la completa riconversione del sorbente stesso.

Poiché il sorbente si trova in fase diluita, le escursioni termiche possono essere evitate anche quando venga usata come agente rigenerante aria non diluita. Tuttavia la diluizione elevata richiede che il sorbente sia altamente reattivo per ottenere sufficienti livelli di desolfurazione. L'uso di materiale di piccola dimensione ($d_p < 300 \mu\text{m}$) migliora l'efficienza di rimozione della zolfo.

L'alta velocità di circolazione richiede che la velocità di degradazione fisica del sorbente sia bassa, al fine di minimizzare i fenomeni di elutriazione, e che la rigenerazione del sorbente possa iniziare alla temperatura di solforazione o a temperature non troppo differenti rispetto a quella di solforazione.

Riferimenti bibliografici

[1] **Williams B C, McMullan (1998)** *Hot gas chemical cleanup: current technological and commercial status*. COAL-R092, Harwell, UK, Energy Technology Support Unit, 67 pp (1998)

[2] **Swisher J H, Schwerdtfeger K (1992)** *Metal and binary oxides as sorbents for removing sulfur from coal-derived gases*. Journal of Materials Engineering and Performance, pp 399-408

[3] **Kamei K, Kawamata N, Ishikawa K, Shindo K, Syoji T, Maeda Y, Izumi N, Funahashi K, Yanai M (1996)** *Recent Development of a simultaneous sulfur and dust removal process IGCC power generation system*. Articolo presentato a: Proceedings, 13th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA, USA

[4] **Nishizaki S, Konagai S (1991)** *Study of a hot gas clean-up system in IGCC*. Articolo presentato a : Proceedings of the 1991 International Symposium on Energy and Environment, Espoo, Finlandia.

[5] **Ishikawa K, Kamei K, Shoji T, Shindo K, Kawamata N (1996)** *Development of a simultaneous sulfur and dust removal process IGCC power generation system*. Presentato a : High Temperature Gas Cleaning, III Conferenza sul Trattamento dei Gas ad Alta Temperatura, Karlsruhe, Germania

[6] **Højlund Nielsen P E, Sigurdardottir I D (1993)** *Development and characterization of steam regenerable sorbents for hot gas desulfurization in coal gasification based combined cycle plants*. Gas cleaning at high temperatures, pp 454-469.

- [7] **Thambimuthu K (1993)** *Gas Cleaning for Advanced Coal-based Power Generation*. IEACR/53, London, UK
- [8] **Mitchell S C (1998)** *Hot gas cleanup of sulfur, nitrogen, minor and trace elements*. IEACR/CCC/12, London, UK, IEA Coal Research, pp 42-46
- [9] **Kobayashi M, Nunokawa M, Shirai H (1996)** *Development of regenerable desulfurization sorbent for coal gas sulfur removal below ppm level*. Articolo presentato a: High Temperature Gas Cleaning, III Conferenza sul Trattamento dei Gas ad Alta Temperatura, Karlsruhe, Germania
- [10] **Copeland R, Cesario M, Feinberg D, Sibold J, Windecker B, Yang J (1997)** *Long life moving-bed zinc titanate sorbent*. Articolo presentato a: Proceedings of the Advanced Coal-based Power and Environmental System '97 Conference, Pittsburgh, PA, USA
- [11] **Lew S, Sarofim A F, Flytzani-Stephanopoulos M (1992)** *Sulfidation of Zinc Titanate and Zinc Oxide Solids*. Ind. Eng. Chem: Res. Vo. 31, pp1890-1899
- [12] **H?jlund Nielsen P E, Sigurdardottir I D (1995)** *Testing of desulphurization sorbents in simulated hot coal gas*. Articolo presentato a: 1995 Annual Meeting Session no. 259, American Institute of Chemical Engineers, Miami Beach, FL, USA
- [13] **Potzer J W, Gangwal S K, Dorchak T P (1998)** *Advances in hot gas desulphurization whit elemental sulfur recovery*. Articolo presentato a: 15th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA, USA
- [14] **ETSU (1998)** *Hot gas chemical clean-up*. TSR 006, Harwell, UK, Energy Technology Support Unit, 12 pp (mar 1998)

Parte Seconda: Sviluppo di modelli teorici e simulazioni numeriche relative al processo di desolforazione del gas di sintesi, progettazione di un reattore “bench scale”

Introduzione

Il presente capitolo costituisce il resoconto dell'attività relativa all'elaborazione di un modello matematico che descriva la fase della desolforazione impiegando un reattore di tipologia a letto fisso e a letto mobile, utilizzando diversi tipi di sorbenti.

In prima istanza si è dunque proceduto allo studio teorico e particolareggiato degli aspetti termodinamici inerenti la desolforazione per l'ottenimento di uno strumento matematico accurato, che è stato utilizzato nel prosieguo dell'attività per la stesura di un modello di struttura più semplice, adatto all'implementazione su software. I risultati numerici derivanti dall'implementazione hanno consentito di effettuare interessanti considerazioni circa i parametri di progettazione di un reattore in "bench scale" e di effettuare delle previsioni sulle performances di un reattore di desolforazione a caldo realizzato nella Piattaforma Pilota del centro Ricerche Sotacarbo, a Carbonia.

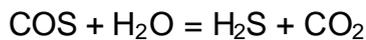
1. Sviluppo teorico di modelli matematici

1.1 Reazioni chimiche della desolforazione

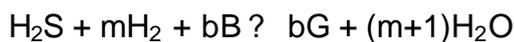
Il gas in arrivo alla sezione di desolforazione, proveniente da un gassificatore alimentato a carbone, è essenzialmente composto da:

- CO;
- CO₂;
- H₂;
- CH₄;
- H₂S;
- COS;
- N₂;
- H₂O;

presenti in diverse proporzioni secondo il tipo di carbone impiegato ed il tipo di processo di gassificazione utilizzato. La presenza di H₂S è accompagnata da altri composti solforati, come COS, che si presentano in quantità molto minore rispetto all'H₂S. In presenza di H₂O essi vengono idrolizzati, in quanto il sorbente presente nel desolforatore (perlopiù ossido metallico) ha un effetto catalitico, per cui



La reazione di desolforazione avviene in un'atmosfera riducente, in cui il sorbente reagisce con H₂S ed il prodotto di reazione è un solido di zolfo. In generale può essere schematizzata come:



- *B*® *sorbente*

- *G*® *prodotto solforoso*

- *m, b, (m+1)*® *coeff. stechiometrici*

Il processo può essere considerato, in prima approssimazione, complessivamente isoterma, indipendentemente dalla tonalità termica della reazione, in quanto la concentrazione di H₂S è da considerarsi estremamente bassa.

In genere questa tipologia di reazione, nella reattoristica chimica, viene considerata come irreversibile. Poiché nel caso specifico si ha a che fare con concentrazioni molto basse di H₂S nella corrente del syngas, non si può prescindere dall'eventuale reversibilità della reazione.

1.2 Modelli cinetici della reazione desolforazione

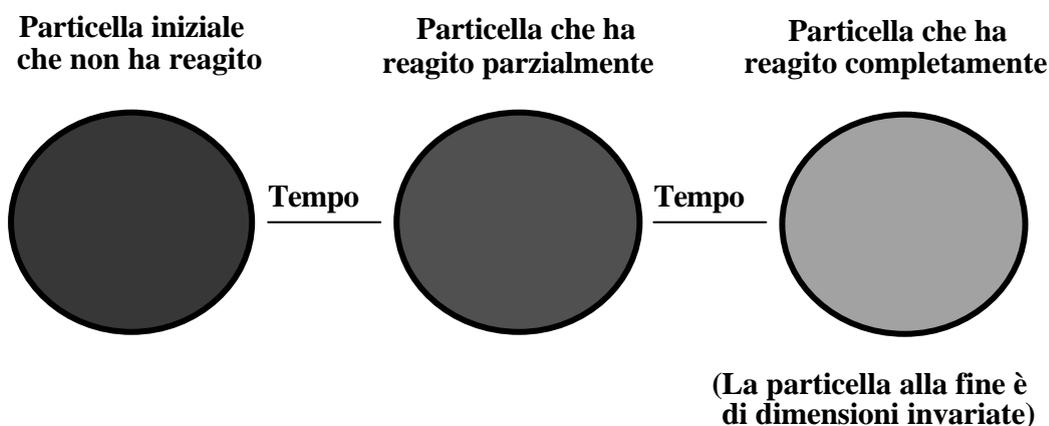
La desolforazione ad alta temperatura, utilizzando un sorbente solido, avviene tramite una reazione tra gas e solido, in cui il gas viene in contatto con il sorbente, reagisce con esso e lo trasforma nei prodotti di reazione.

Nella reattoristica chimica che riguarda le reazioni eterogenee non catalitiche vengono in genere prese in esame reazioni di tipo irreversibile. Poiché in questo caso si ha che fare con concentrazioni molte basse dell' H_2S (pochi ppm) del gas purificato non si può prescindere dalla eventuale reversibilità della reazione.

In generale l'espressione cinetica per una reazione eterogenea ingloba più di uno stadio: si deve tener conto infatti sia dei processi di trasporto fisico da una fase all'altra (trasferimento di materia tra le fasi), sia della reazione chimica.

Nel processo di desolfurazione, il solido (sorbente) normalmente non subisce modifiche di forma. Il comportamento di una particella solida viene riportato nella figura 1.

FIGURA 1: COMPORTAMENTO DI PARTICELLA SOLIDA



Il modello con cui si descrive il processo deve predire soddisfacentemente il comportamento reale e nello stesso tempo deve dar luogo ad una espressione matematica della cinetica il più possibile semplice, in modo da essere facilmente elaborabile numericamente ed implementabile su software.

In seguito vengono presi in esame due modelli ideali per descrivere la cinetica della desolfurazione. I modelli sono:

- Modello a cuore non convertito;
- Modello a zona intermedia.

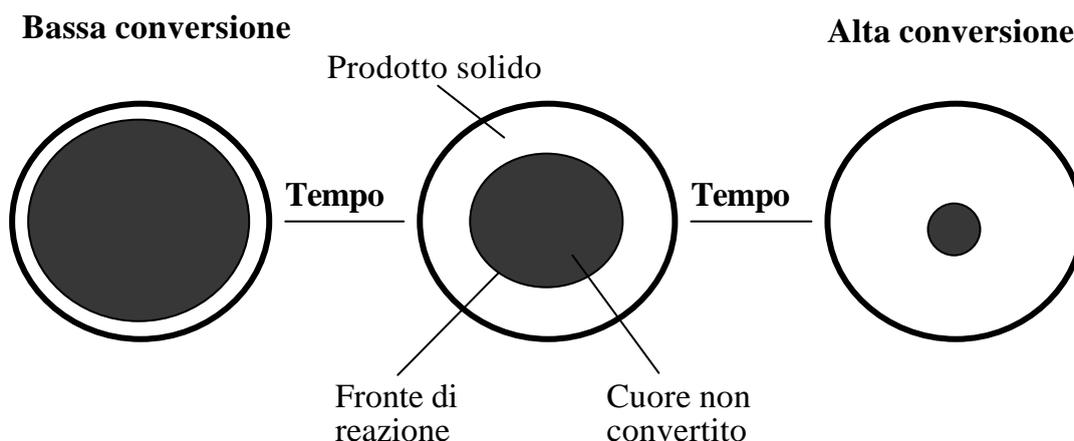
La cinetica di tali modelli è stata sviluppata sulle seguenti premesse:

- reazioni reversibili;
- particelle solide sferiche e cilindriche indefinite;
- condizioni stazionarie all'interno della particella rispetto al reagente gassoso;
- cinetica indipendente dalla concentrazione del solido e di primo ordine rispetto alla concentrazione del reagente gassoso;
- processo isoterma.

1.2.1 Modello cinetico a cuore non convertito

Nel modello cinetico a cuore non convertito (a nucleo non reagente), si suppone che la reazione avvenga dapprima sulla superficie esterna della particella e che la superficie di reazione si muova verso l'interno del solido. Con il passare del tempo, lo spessore dello strato di prodotto solido aumenta e il nucleo del reagente solido si restringe. Nella figura 2 è riportato uno schema del modello.

FIGURA 2: SCHEMA DI MODELLO A CUORE NON CONVERTITO



Il modello a cuore non convertito è valido a temperature elevate, quando cioè è molto elevata la velocità di reazione. A temperature troppo elevate, però, la particella può rompersi: in tal caso il modello non è più valido.

Allo stesso modo il modello cinetico a cuore non convertito non è valido quando la temperatura è bassa, in quanto la reazione non avviene più sulla superficie che separa il nucleo dallo strato di prodotto solido, ma gradualmente in una zona di uno strato sottile separato dal nucleo non reagente e dallo strato di prodotto solido. Questo strato cresce

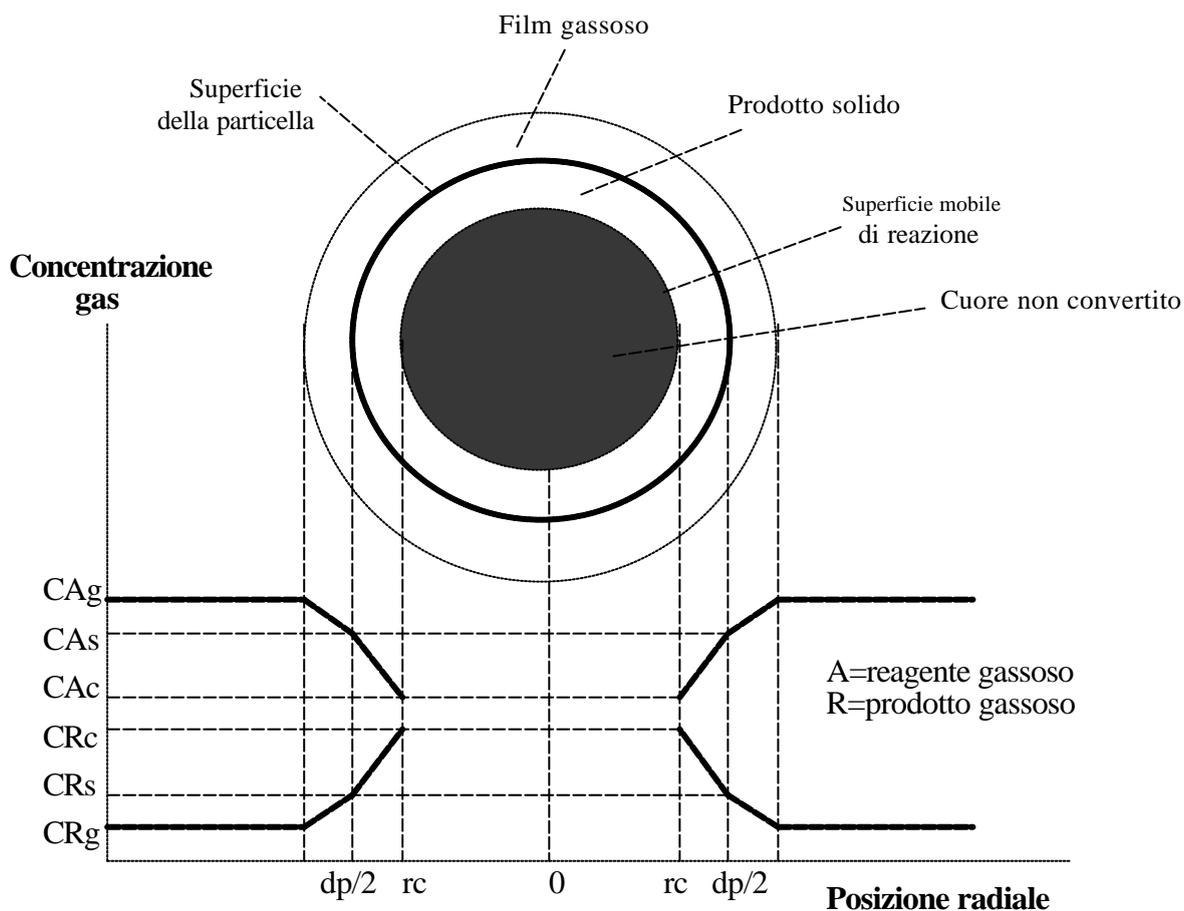
con la diminuzione della temperatura. Alle basse temperature lo strato di reazione coincide con la particella intera. In questo caso le resistenze associate al trasferimento della materia e alla diffusione attraverso la particella diventano trascurabili e la velocità del processo è controllata dalla reazione chimica che avviene nello strato di reazione.

In ogni modo il modello a cuore non convertito trova spesso riscontro nella realtà, in quanto sezionando la particella, che ha parzialmente reagito, si trova generalmente materiale non trasformato circondato da uno strato di prodotto.

Questo modello è stato introdotto da Yagi e Kunii (1955) ed evidenzia cinque stadi di processo in serie attraverso cui avviene il processo complessivo. Nella figura 3 viene riportato l'andamento della concentrazione del gas reagente e del prodotto nella particella e nel gas circostante. Gli stadi del processo sono:

1. Diffusione del reagente gassoso attraverso il film adiacente alla particella fino alla superficie del solido;
2. Penetrazione e diffusione del gas attraverso lo strato di prodotto solido fino alla superficie del nucleo non reagito;
3. Reazione tra gas e solido sulla superficie di reazione;
4. Diffusione del prodotto gassoso attraverso lo strato del prodotto solido fino alla superficie esterna della particella;
5. Diffusione del prodotto gassoso all'esterno della particella.

**FIGURA 3: ANDAMENTO DELLE CONCENTRAZIONI
DEI REAGENTI E DEI PRODOTTI GASSOSI
PER IL MODELLO A CUORE NON CONVERTITO**



A volte alcuni di questi stadi possono non essere controllanti. Ad esempio, nel caso di reazioni irreversibili gli stadi 4 e 5 non contribuiscono direttamente alla resistenza del processo. Analogamente non si contempla lo stadio 3 quando la reazione è molto veloce. Quando invece la reazione è molto lenta, non sono controllanti gli stadi di diffusione all'interno e all'esterno della particella.

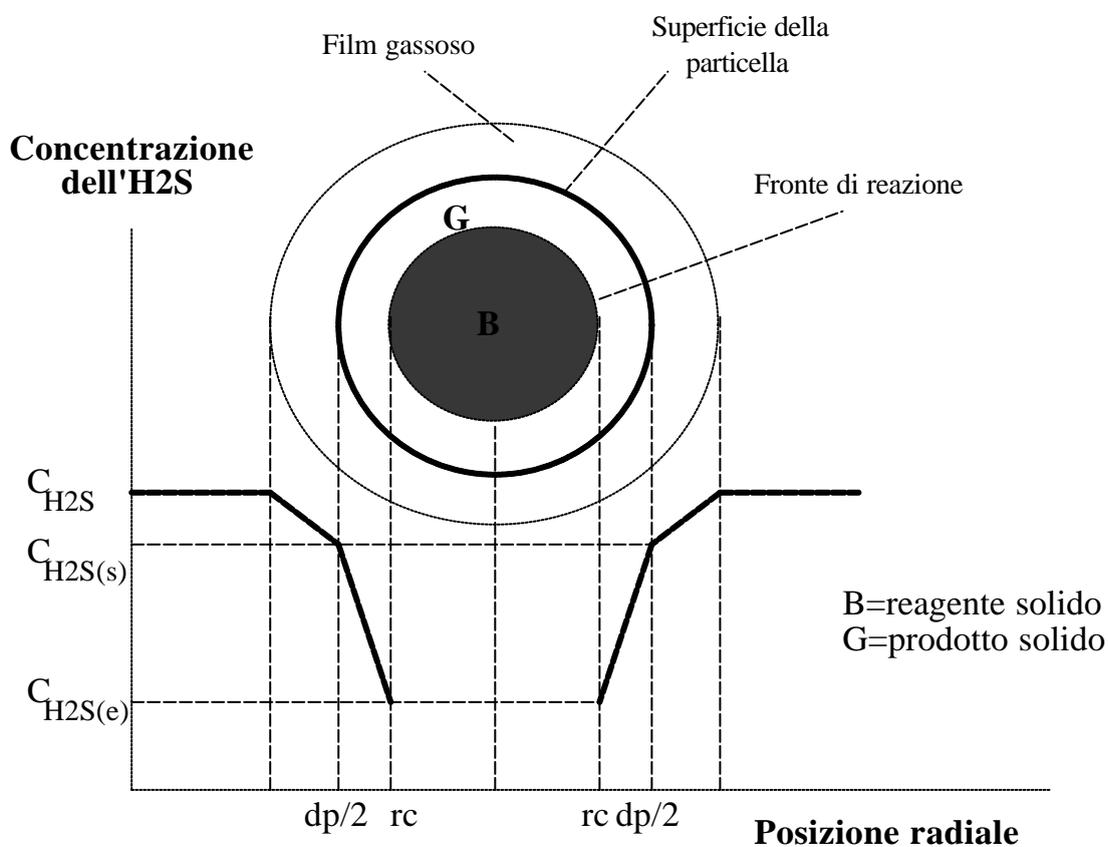
Nel caso di reazione molto veloce e praticamente irreversibile, caso che potrebbe essere una buona approssimazione della realtà del nostro processo di desolfurazione, gli stadi controllanti del processo sono il primo e il secondo.

In tal caso il profilo di concentrazione per il reagente H_2S assume la forma indicata nelle figura 4, dove la concentrazione di equilibrio di H_2S si stabilisce alla superficie di separazione tra il prodotto e il reagente solido.

La forza motrice di concentrazione durante il processo è data da:

- $[C_{H_2S} - C_{H_2S(s)}]$ attraverso il film gassoso, e
- $[C_{H_2S(s)} - C_{H_2S(e)}]$ attraverso il prodotto solido.

FIGURA 4: MODELLO A CUORE NON CONVERTITO
PROFILO DELLA CONCENTRAZIONE DI H_2S NELLA
PARTICELLA DURANTE LA REAZIONE DI DESOLFURAZIONE



Stadio 1: Diffusione attraverso il film gassoso

Il flusso di H₂S attraverso il film gassoso, può essere rappresentato dalle seguenti equazioni:

Per le particelle sferiche:

$$Q_{H_2S(g)} = k_m \pi d_p^2 [C_{H_2S} - C_{H_2S(s)}] \quad (1)$$

dove:

- $Q_{H_2S(g)}$ = *gmoli di H₂S che penetrano nella particella nell'unità di tempo [gmole/s];*
- k_m = *coefficiente di trasferimento di materia gas/particella [cm/s];*
- d_p = *diametro della particella [cm];*
- C_{H_2S} = *concentrazione molare iniziale dell'H₂S, [gmole/cm³];*
- $C_{H_2S(s)}$ = *concentrazione molare dell'H₂S sulla superficie tra il film gassoso e la particella, [gmole/cm³].*

Per le particelle cilindriche indefinite:

$$Q_{H_2S(g)} = k_m \pi d_p [C_{H_2S} - C_{H_2S(s)}] \quad (2)$$

dove:

- $Q_{H_2S(g)}$ = *gmole di H₂S che penetrano nella particella nell'unità di tempo per unità di lunghezza di particella [gmole/(s cm)];*

Stadio 2: Diffusione attraverso lo strato di prodotto solido.

Il reagente H₂S e la superficie della reazione si muovono verso il centro della particella. Però la contrazione del nucleo che non ha reagito è più lenta della velocità di penetrazione dell'H₂S di un fattore pari a circa 1000, che è approssimativamente il rapporto tra densità del solido e del gas. In base a ciò si possono assumere condizioni stazionarie per il gas. Questa ipotesi permette notevoli semplificazioni negli sviluppi matematici. In tal modo, infatti, la velocità di reazione di H₂S in ogni istante è data dalla sua velocità di diffusione attraverso la generica superficie di raggio r cioè:

Per le particelle sferiche:

$$Q_{H_2S(G)} = 4 \pi r^2 Q_r \quad (3)$$

dove:

- $Q_{H_2S(G)}$ = flusso di H_2S attraverso il prodotto solido [gmole/s];
- r = raggio dello strato di diffusione attraverso il prodotto solido [cm];
- Q_r = flusso di H_2S per unità di superficie [gmole/(s cm^2)].

Per le particelle cilindriche indefinite:

$$Q_{H_2S(G)} = 2 \pi r Q_r \quad (4)$$

dove:

- $Q_{H_2S(G)}$ = flusso di H_2S attraverso il prodotto solido per unità di lunghezza di particella [gmole/(s cm)].

Supponiamo che il flusso di H_2S attraverso lo strato del prodotto solido possa essere espresso mediante la legge di Fick:

$$Q_r = D_{eG} dC_{H_2S}/dr \quad (5)$$

dove:

- D_{eG} = coefficiente effettivo di diffusione del reagente H_2S attraverso lo strato di prodotto solido [cm^2/s];
- dC_{H_2S}/dr = differenziale di concentrazione dell' H_2S nell'unità di raggio r , [gmole/(cm^3 cm)].

Combinando l'equazione (5) con (3) e (4) e per ogni elemento differenziale di raggio r si ottiene:

Per le particelle sferiche:

$$Q_{H_2S(G)} = 4 \pi r^2 D_{eG} dC_{H_2S}/dr \quad (6)$$

Per le particelle cilindriche indefinite:

$$Q_{H_2S(G)} = 2 \pi r D_{eG} dC_{H_2S}/dr \quad (7)$$

Integrando le equazioni (6) e (7) nello strato di prodotto solido tra $d_p/2$ (raggio della particella) e r_c (raggio del cuore non convertito) si ottiene:

Per le particelle sferiche:

$$Q_{H_2S(G)} = 4\pi D_{eG} d_p r_c / (d_p - 2r_c) [C_{H_2S(s)} - C_{H_2S(e)}] \quad (8)$$

dove:

- $C_{H_2S(e)}$ = concentrazione molare di H_2S all'equilibrio (sulla superficie del cuore non reagito) [gmole/cm³].

Per le particelle cilindriche indefinite:

$$Q_{H_2S(G)} = 2 \pi D_{eG} / [\ln (d_p/2r_c)] [C_{H_2S(s)} - C_{H_2S(e)}] \quad (9)$$

La concentrazione di H_2S sulla superficie della particella, $C_{H_2S(s)}$, non può essere misurata e non deve comparire nella espressione cinetica finale.

Il flusso di H_2S attraverso ogni stadio, date le condizioni di stazionarietà, è costante e si può scrivere:

$$Q_{H_2S(g)} = Q_{H_2S(G)} = Q_{H_2S} = \text{costante} \quad (10)$$

Tenendo conto dell'equazione (10) si può eliminare $C_{H_2S(s)}$ nelle equazioni (8) e (9) e l'espressione cinetica finale diventa:

Per le particelle sferiche:

$$Q_{H_2S} = \pi D_{eG} d_p^2 / [D_{eG}/k_m + (d_p/r_c - 2)d_p/4] [C_{H_2S} - C_{H_2S(e)}] \quad (11)$$

La stessa relazione si può scrivere in funzione della conversione frazionaria del solido (X_B), osservando che è:

$$\begin{aligned}(1-X_B)_{\text{sferica}} &= \text{volume del nucleo non reagente/volume totale della particella;} \\ &= 8 (r_c/d_p)^3\end{aligned}\quad (12)$$

risolvendo in modo da eliminare il parametro r_c :

$$Q_{\text{H}_2\text{S}} = \pi D_{eG} d_p^2 / [D_{eG}/k_m + d_p/2 (1/(1-X_B)^{1/3} - 1)] [C_{\text{H}_2\text{S}} - C_{\text{H}_2\text{S}(e)}] \quad (13)$$

Per le particelle cilindriche indefinite:

$$Q_{\text{H}_2\text{S}} = 2 \pi D_{eG} / [2 D_{eG}/(k_m d_p) + \ln(d_p/2r_c)] [C_{\text{H}_2\text{S}} - C_{\text{H}_2\text{S}(e)}] \quad (14)$$

Uguualmente, come per le particelle sferiche, la stessa relazione si può scrivere in funzione dalla conversione frazionaria del solido (X_B), osservando che è:

$$(1-X_B)_{\text{cilindrica}} = 4 (r_c/d_p)^2 \quad (15)$$

risolvendo in modo da eliminare il parametro r_c :

$$Q_{\text{H}_2\text{S}} = \pi D_{eG} d_p / [D_{eG}/k_m + d_p/2 \ln(1/(1-X_B)^{1/2})] [C_{\text{H}_2\text{S}} - C_{\text{H}_2\text{S}(e)}] \quad (16)$$

La quantità di H_2S convertita nell'unità di tempo per unità di volume del letto [gmole/(s cm^3)] è data da:

$$Q_{\text{H}_2\text{S}(v)} = Q_{\text{H}_2\text{S}} n \quad (17)$$

dove:

- $n =$ numero di particelle per unità di volume del letto.

Perciò:

$$n_{\text{(sferiche)}} = 6 (1-\epsilon) / (\pi d_p^3) \quad (18)$$

$$n_{\text{(cilindriche)}} = 4 (1-\epsilon) / (\pi d_p^2) \quad (19)$$

dove:

- $\epsilon =$ grado di vuoto nel letto.

Inoltre, convertendo la concentrazione molare dell' H_2S in frazione molare ppm (y), si può scrivere:

$$[C_{H_2S} - C_{H_2S(e)}] = 10^{-6} P / (RT) [y_{H_2S} - y_{H_2S(e)}] \quad (20)$$

dove:

- $P =$ pressione totale [atm];
- $R =$ costante molare del gas [82,0562 cm³ atm/(K gmole)];
- $T =$ temperatura [K];
- $y_{H_2S} =$ frazione molare iniziale dell' H_2S ;
- $y_{H_2S(e)} =$ frazione molare dell' H_2S all'equilibrio.

Inserendo le equazioni (13), (18) e (20) nell'equazione (17) e allo stesso modo le equazioni (16), (19) e (20) nell'equazione (17), si ottiene:

Per le particelle sferiche:

$$Q_{H_2S(v)} = 6 (1-\varepsilon) D_{eG} / [D_{eG} d_p / k_m + d_p^2 / 2 (1/(1-X_B)^{1/3} - 1)] 10^{-6} P / (RT) [y_{H_2S} - y_{H_2S(e)}] \quad (21)$$

dove:

- $Q_{H_2S(v)} =$ flusso di H_2S per unità di volume di letto [gmole/(s cm³)].

Per le particelle cilindriche indefinite:

$$Q_{H_2S(v)} = 4 (1-\varepsilon) D_{eG} / [D_{eG} d_p / k_m + d_p^2 / 2 \ln(1/(1-X_B)^{1/2})] 10^{-6} P / (RT) [y_{H_2S} - y_{H_2S(e)}] \quad (22)$$

dove:

- $Q_{H_2S(v)} =$ flusso di H_2S per unità di lunghezza di particella nell'unità di volume di letto [gmole/(s cm cm³)].

1.2.2 Modello cinetico a zona intermedia

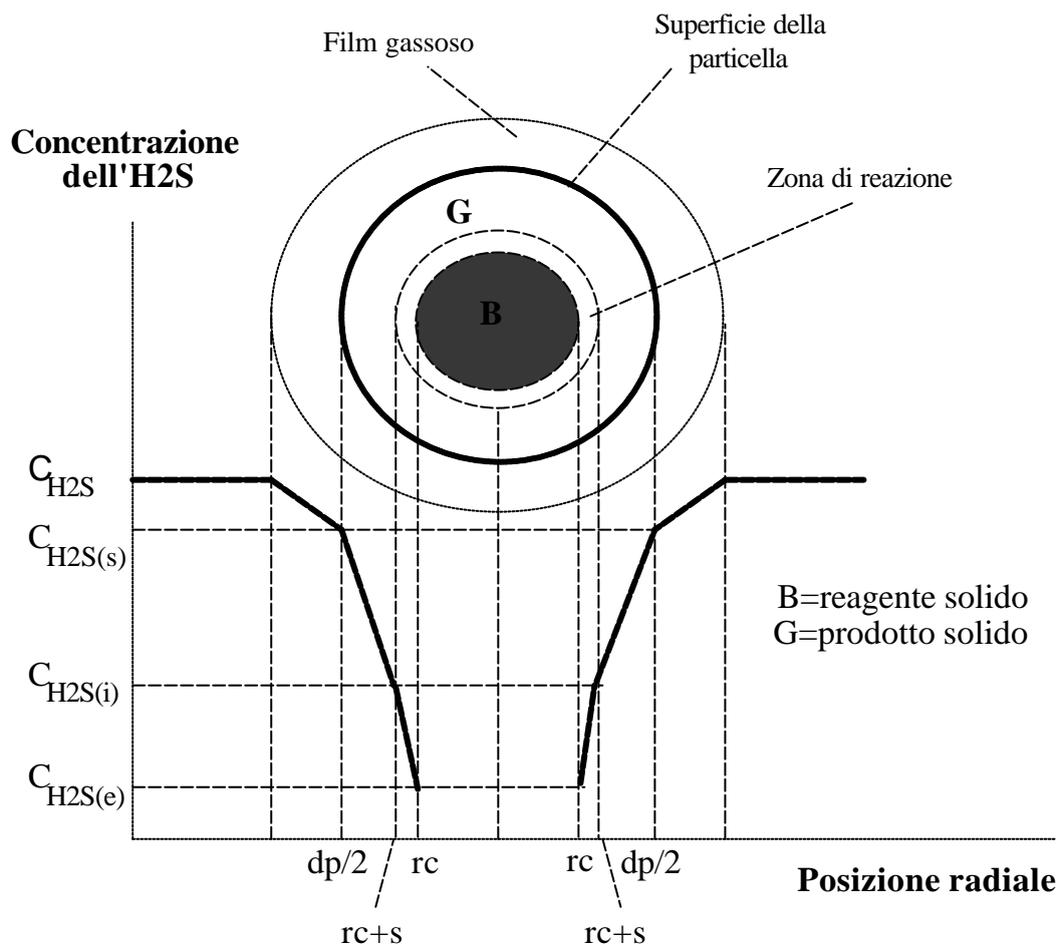
Considerando il modello cinetico a zona intermedia, si assume che il cuore di solido non convertito sia separato dallo strato di prodotto solido da uno strato sottile in cui ha sede la reazione.

Questo modello è diverso del modello a nucleo non reagito (a cuore non convertito), in quanto la reazione non avviene solo sulla superficie di separazione, ma in uno strato con un certo spessore. Tale supposizione è più vicina ai casi reali, in quanto può tener conto anche della diffusione di H_2S nel reagente solido. Alla luce di queste considerazioni gli stadi controllanti della reazione non sono due come nel modello a cuore non convertito, ma tre.

Il profilo di concentrazione per il reagente H_2S di questo modello assume la forma indicata nella figura 5 e le forze motrici durante la reazione sono date da:

- $[C_{H_2S} - C_{H_2S(s)}]$ attraverso il film,
- $[C_{H_2S(s)} - C_{H_2S(i)}]$ attraverso il prodotto solido e
- $[C_{HS_2(i)} - C_{H_2S(e)}]$ attraverso la zona di reazione.

FIGURA 5: MODELLO A ZONA INTERMEDIA
PROFILO DELLA CONCENTRAZIONE DI H₂S NELLA
PARTICELLA DURANTE LA REAZIONE DI DESOLFURAZIONE



I termini cinetici per gli stadi 1 e 2 vengono espressi allo stesso modo come nel modello a nucleo non reagito, dove il raggio r_c viene sostituito dal raggio (r_c+s) , in cui s indica lo spessore della zona di reazione. La zona di reazione viene individuata tra $dp/2$ e (r_c+s) .

Stadio 1: Diffusione attraverso il film gassoso. [Vedere equazioni (1) e (2)].

Il flusso di H₂S attraverso il film gassoso è dato da:

Per le particelle sferiche:

$$Q_{H_2S(g)} = k_m \pi d_p^2 [C_{H_2S} - C_{H_2S(s)}] \quad (23)$$

dove:

- $Q_{H_2S(g)}$ = *gmole di H₂S che penetrano nella particella nell'unità di tempo [gmole/s];*
- k_m = *coefficiente di trasferimento di materia gas/particella [cm/s];*
- d_p = *diametro della particella [cm];*
- C_{H_2S} = *concentrazione molare iniziale dell'H₂S [gmole/cm³];*
- $C_{H_2S(s)}$ = *concentrazione molare dell'H₂S sulla superficie tra il film gassoso e la particella [gmole/cm³].*

Per le particelle cilindriche indefinite:

$$Q_{H_2S(g)} = k_m \pi d_p [C_{H_2S} - C_{H_2S(s)}] \quad (24)$$

dove:

- $Q_{H_2S(g)}$ = *gmole di H₂S che penetrano nella particella nell'unità di tempo per unità di lunghezza di particella [gmole/(s cm)].*

Stadio 2: Diffusione attraverso lo strato di prodotto solido. [Vedere le equazioni (8) e (9)].

Il flusso di H₂S attraverso lo strato di solido poroso è dato da:

Per le particelle sferiche:

$$Q_{H_2S(g)} = 4 \pi D_e d_p (r_c + s) / (d_p - 2(r_c + s)) [C_{H_2S(s)} - C_{H_2S(i)}] \quad (25)$$

dove:

- $Q_{H_2S(g)}$ = *flusso di H₂S attraverso il prodotto solido [gmole/s];*
- D_e = *coefficiente effettivo di diffusione del reagente H₂S attraverso lo strato di prodotto solido [cm²/s];*

- $C_{H_2S(s)}$ = concentrazione molare di H_2S sulla superficie della particella [gmole/cm³];
- $C_{H_2S(i)}$ = concentrazione molare di H_2S sulla interfaccia della zona di reazione [gmole/cm³];
- r_c = raggio del cuore non convertito [cm];
- s = spessore dello strato sottile di reazione [cm].

Per le particelle cilindriche indefinite:

$$Q_{H_2S(g)} = 2 \pi D_e / \ln [d_p / (2 (r_c + s))] [C_{H_2S(s)} - C_{H_2S(e)}] \quad (26)$$

dove:

- $Q_{H_2S(g)}$ = flusso di H_2S attraverso il prodotto solido per unità di lunghezza di particella [gmole/(s cm)].

Stadio 3: Reazione chimica attraverso lo strato di reazione.

La velocità di reazione di H_2S è data dal tasso di conversione nella zona di reazione, che è pari, in condizioni stazionarie, al flusso di H_2S entrante per diffusione in tale zona.

Il flusso di H_2S entrante nella zona di reazione è dato da:

Per le particelle sferiche [Vedere equazioni (3) e (5)]:

$$Q_{H_2S(i)} = 4 \pi (r_c + s)^2 D_e [C_{H_2S(i)} - C_{H_2S(e)}] / s \quad (27)$$

dove:

- $Q_{H_2S(i)}$ = flusso di H_2S entrante in zona di reazione [gmole/s];
- $C_{H_2S(e)}$ = concentrazione molare di H_2S all'equilibrio [gmole/cm³].

Per le particelle cilindriche indefinite [Vedere equazioni (4) e (5)]:

$$Q_{H_2S(i)} = 2 \pi (r_c + s) D_e [C_{H_2S(i)} - C_{H_2S(e)}] / s \quad (28)$$

dove:

- $Q_{H_2S(i)}$ = flusso di H_2S entrante in zona di reazione per unità di lunghezza di particella [gmole/(s cm)].

Il parametro D_e [cm^2/s] è il coefficiente effettivo di diffusione di H_2S nella zona di reazione, espresso nel seguente modo:

$$D_e = 2 D_{eG} D_{eB} / (D_{eG} + D_{eB}) \quad (29)$$

dove:

- D_{eG} = coefficiente effettivo di diffusione dell' H_2S attraverso lo strato di prodotto solido [cm^2/s];
- D_{eB} = coefficiente effettivo di diffusione dell' H_2S attraverso lo strato di reagente solido [cm^2/s].

La quantità di H_2S convertita nell'unità di tempo nella zona di reazione è data da:

Per le particelle sferiche:

$$Q_{\text{H}_2\text{S}(r)} = \int_{r_c}^{r_c+s} 4 \pi r^2 k_r [C_{\text{H}_2\text{S}} - C_{\text{H}_2\text{S}(e)}] dr \quad (30)$$

dove:

- $Q_{\text{H}_2\text{S}(r)}$ = gmole di H_2S convertita nell'unità di tempo [gmole/s];
- k_r = costante apparente di reazione di primo ordine [s^{-1}] (parametro sperimentale);
- $C_{\text{H}_2\text{S}}$ = concentrazione molare di H_2S nella zona di reazione [gmole/cm^3] (funzione del grado di avanzamento della reazione).

Per le particelle cilindriche indefinite:

$$Q_{\text{H}_2\text{S}(r)} = \int_{r_c}^{r_c+s} 2 \pi r k_r [C_{\text{H}_2\text{S}} - C_{\text{H}_2\text{S}(e)}] dr \quad (31)$$

dove:

- $Q_{H_2S(r)}$ = *gmole di H₂S convertita nell'unità di tempo per unità di lunghezza di particella [gmole/(s cm)].*

Possiamo assumere che nello strato di reazione la concentrazione di H₂S (C_{H₂S}) abbia un andamento pressoché lineare:

$$[C_{H_2S} - C_{H_2S(e)}] / [C_{H_2S(i)} - C_{H_2S(e)}] = (r - r_c) / s \quad (32)$$

dove:

- r = *raggio del nucleo di reazione [cm] (funzione del grado di avanzamento della reazione).*

Inserendo l'equazione (32) nelle equazioni (30) e (31) ed integrando la funzione nello strato di reazione si ottiene:

Per le particelle sferiche:

$$Q_{H_2S(r)} = 4 \pi r_c^2 s k_r / 2 [1 + 4s/3r_c + 1/2 (s/r_c)^2] [C_{H_2S(i)} - C_{H_2S(e)}] \quad (33)$$

Per le particelle cilindriche indefinite:

$$Q_{H_2S(r)} = 2 \pi r_c s k_r / 2 (1 + 2s/3r_c) [C_{H_2S(i)} - C_{H_2S(e)}] \quad (34)$$

La concentrazione di H₂S sulla superficie della particella, C_{H₂S(s)}, e sulla interfaccia della zona di reazione, C_{H₂S(i)}, non essendo misurabili, non devono comparire nella espressione cinetica finale.

Il flusso di H₂S attraverso ogni stadio, in virtù delle condizioni di stazionarietà, è costante e si può scrivere:

$$Q_{H_2S(g)} = Q_{H_2S(G)} = Q_{H_2S(i)} = Q_{H_2S} = \text{costante} \quad (35)$$

Dall'equazione (35) si può eliminare C_{H₂S(s)} e C_{H₂S(i)}, per cui l'espressione cinetica finale diventa:

Per le particelle sferiche:

$$Q_{H_2S} = \pi D_{eG} d_p^2 / [D_{eG}/k_m + d_p/4 (d_p / (r_c+s) - 2) + d_p^2 s D_{eG} / (4 D_e (r_c+s)^2)] [C_{H_2S} - C_{H_2S(e)}] \quad (36)$$

Per le particelle cilindriche indefinite:

$$Q_{H_2S} = 2 \pi D_{eG} / [2 D_{eG}/(k_m d_p) + \ln [d_p / (2(r_c+s))] + s D_{eG} / (D_e(r_c+s))] [C_{H_2S} - C_{H_2S(e)}] \quad (37)$$

La quantità di H₂S convertita nell'unità di tempo nell'unità di volume del letto, è data dalla equazione (17). Inserendo anche le equazioni (28) e (20) insieme con (36) nell'equazione (17) e allo stesso modo le equazioni (19), (20) e (37) nell'equazione (17) si può scrivere:

Per le particelle sferiche:

$$Q_{H_2S(v)} = 6(1-\varepsilon) D_{eG} / [D_{eG} d_p / k_m + d_p^2 / 4 (d_p / (r_c+s) - 2) + d_p^3 s D_{eG} / (4 D_e (r_c+s)^2)] 10^{-6} P / (RT) [y_{H_2S} - y_{H_2S(e)}] \quad (38)$$

dove:

- $Q_{H_2S(v)}$ = quantità di H₂S convertita nell'unità di tempo nell'unità di volume del letto [gmole/(s cm³)];

Per le particelle cilindriche indefinite:

$$Q_{H_2S(v)} = 4(1-\varepsilon) D_{eG} / [D_{eG} d_p / k_m + d_p^2 / 2 \ln [d_p / (2(r_c+s))] + d_p^2 s D_{eG} / (2 D_e (r_c+s))] 10^{-6} P / (RT) [y_{H_2S} - y_{H_2S(e)}] \quad (39)$$

dove:

- $Q_{H_2S(v)}$ = quantità di H₂S convertita nell'unità di tempo per unità di lunghezza di particella nell'unità di volume del letto [gmole/(s cm cm³)].

La relazione tra conversione frazionaria del solido (X_B) e s, r_c è data da:

$(1-X_B) =$ (volume del nucleo non reagente + volume del solido non convertito nella zona di reazione)/volume totale della particella.

$$(1-X_B)_{\text{sferica}} = \frac{8}{d_p^3} [r_c^3 + (1-f_B) [(r_c+s)^3 - r_c^3]] \quad (40)$$

$$(1-X_B)_{\text{cilindrica}} = \frac{4}{d_p^2} [r_c^2 + (1-f_B) [(r_c+s)^2 - r_c^2]] \quad (41)$$

dove:

- $f_B =$ *frazione di solido convertito nella zona di reazione.*

Possiamo assumere che il profilo della concentrazione del reagente solido abbia un andamento pressoché lineare nella zona di reazione, perciò risulta

$$f_B=0,5 \quad \text{per } (s/r_c) \ll 1.$$

Tra s e τ_c sussistono le relazioni riportate di seguito, in quanto, stanti le condizioni di stazionarietà, la quantità di H_2S convertita nell'unità di tempo nella zona di reazione è uguale al flusso di H_2S entrante in tale zona e si ottiene:

$$S^2_{\text{(sferica)}} = D_e (1+s/r_c)^2 / [k_r/2 (1 + 4s/3r_c + 1/2 (s/r_c)^2)] \quad (42)$$

$$S^2_{\text{(cilindrica)}} = D_e (1+s/r_c) / [k_r/2 (1 + 2s/3r_c)] \quad (43)$$

1.3 Modelli teorici del reattore di desolfurazione

I modelli dinamici per la simulazione del processo di desolfurazione sono applicati a due tipi di configurazione di processo:

- Reattore a letto fisso;
- Reattore a letto mobile.

La base per la descrizione matematica della cinetica viene individuata nel modello a cuore non convertito e nel modello a zona intermedia.

Le espressioni matematiche per ogni configurazione consistono di set di equazioni differenziali che richiedono una risoluzione numerica.

Sono stati sviluppati quattro modelli matematici per ogni configurazione riferendo ai seguenti modelli:

- Modello a cuore non convertito:
 - per particelle sferiche;
 - per particelle cilindriche.

- Modello a zona intermedia:
 - per particelle sferiche;
 - per particelle cilindriche.

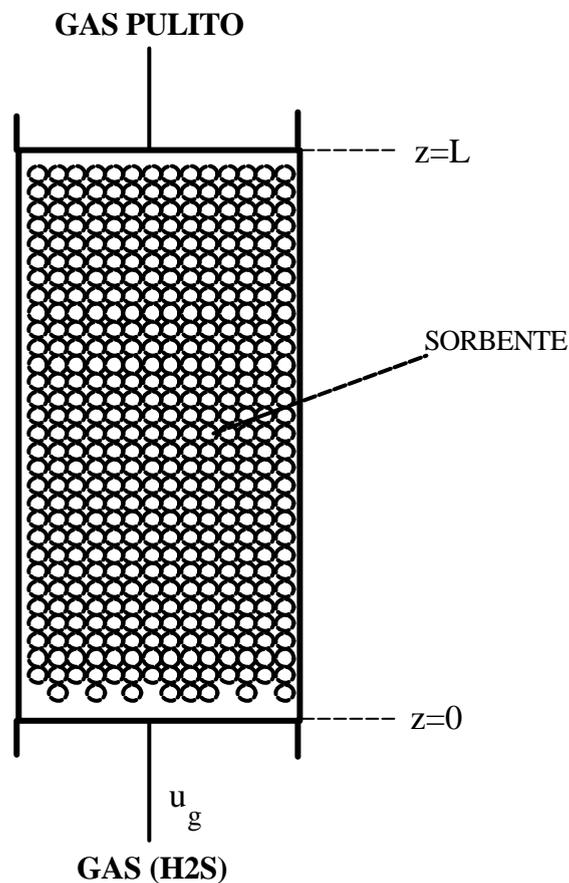
In seguito vengono illustrati i modelli matematici relativi ad un reattore a letto fisso e ad un reattore a letto mobile.

1.3.1. Reattore a letto fisso

Uno schema di reattore a letto fisso è riportato nella figura 6.

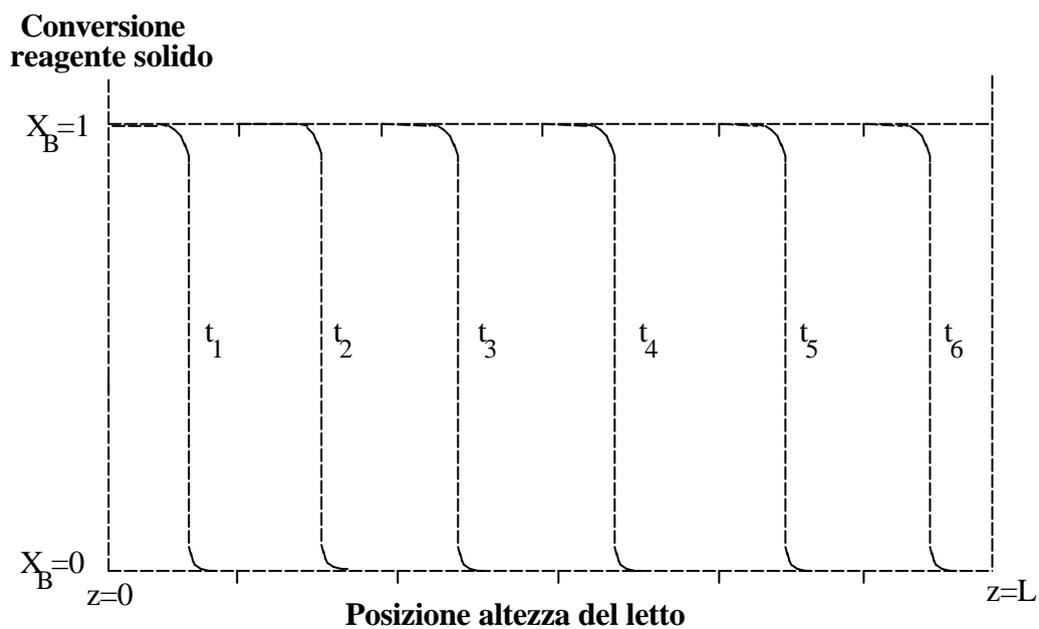
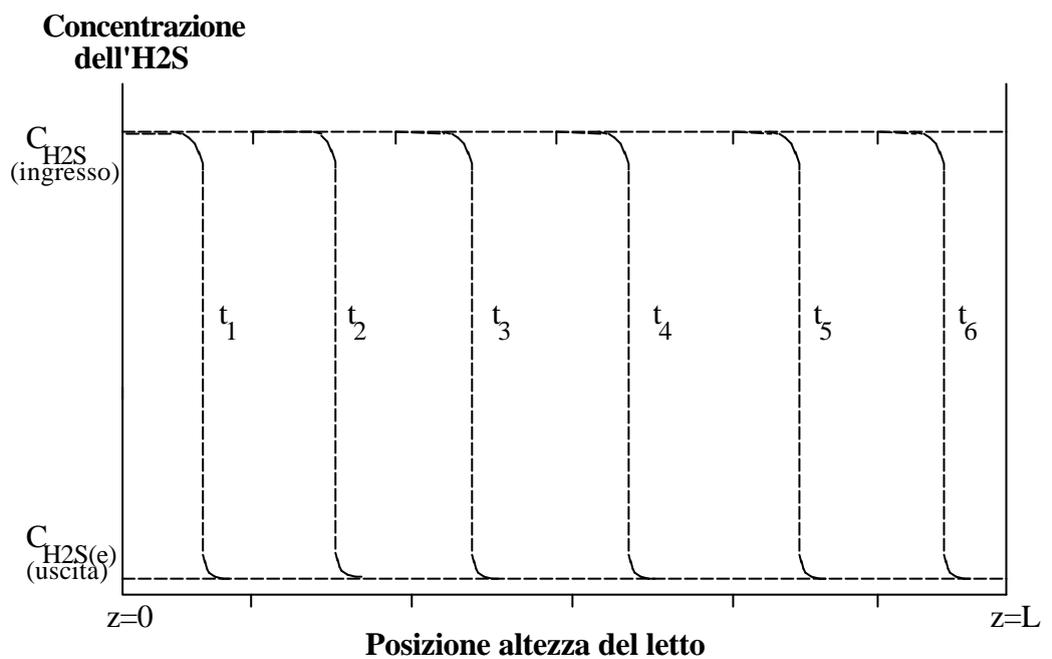
Si assume che il gas passi attraverso il reattore con flusso a pistone e che il processo sia isotermico in quanto il calore che entra in gioco è molto basso.

FIGURA 6: SCHEMA DEL REATTORE A LETTO FISSO



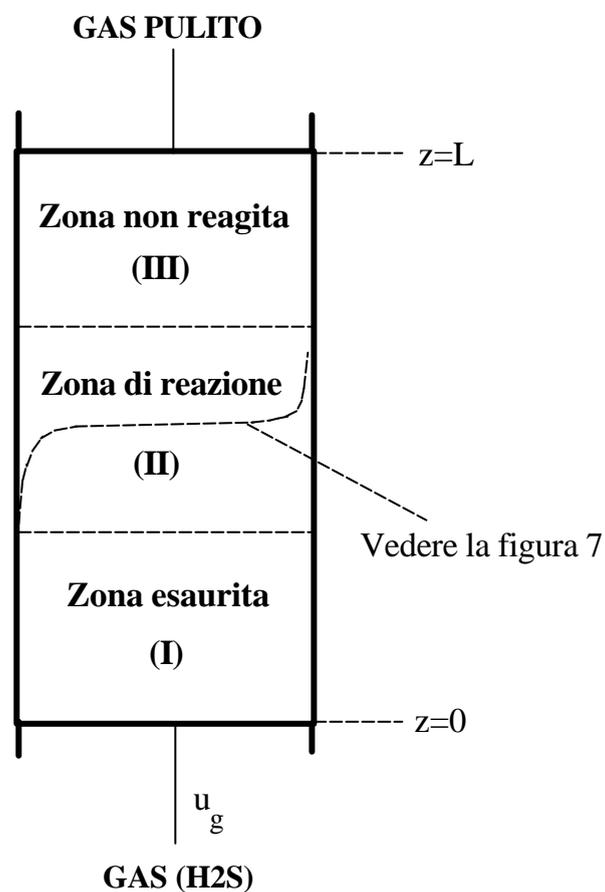
La concentrazione dell'H₂S nel gas e la conversione del reagente solido (sorbente) variano con il tempo e con la posizione nel letto. Il fronte di reazione avanza come riportato nella figura 7.

FIGURA 7: REATTORE A LETTO FISSO
PROFILO DI AVANZAMENTO DELLA REAZIONE DI
DESOLFURAZIONE LUNGO IL REATTORE



Al generico tempo t , il reattore può essere diviso in tre zone. (figura 8). Nella prima zona (I) il sorbente è esaurito e non si ha reazione, quindi la concentrazione dell' H_2S in uscita dalla prima zona sarà uguale a quella all'ingresso. Nella seconda zona (II) si ha la reazione e la concentrazione dell' H_2S si riduce dal valore che aveva all'ingresso fino al valore di equilibrio. Nella terza zona (III) nel solido non è ancora avvenuto l'adsorbimento.

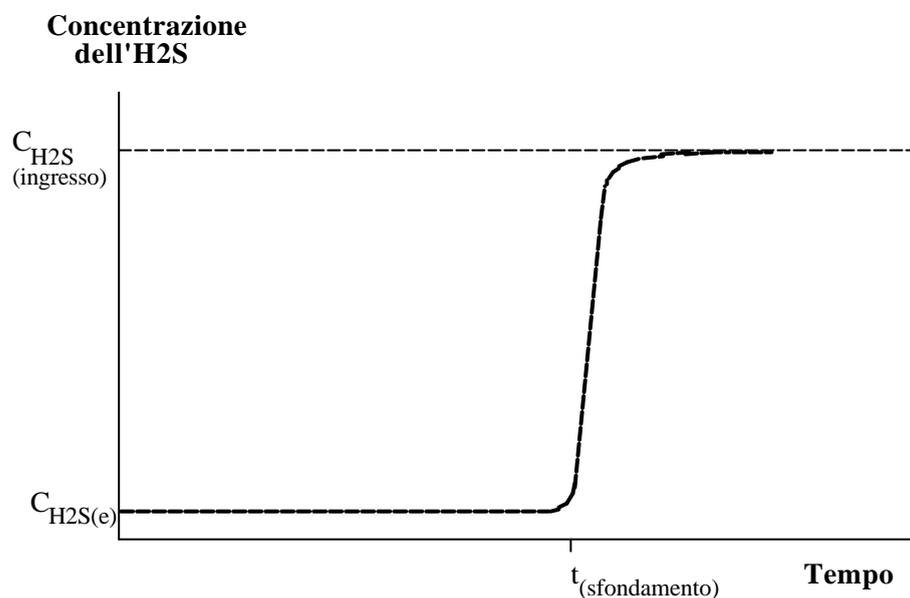
FIGURA 8: SCHEMA DEL REATTORE A LETTO FISSO A TEMPO t



La condizione in cui il sorbente non è più in grado di adsorbire l' H_2S ad un determinato valore viene chiamata "breakthrough" ed analogamente il tempo a cui ciò avviene.

Man mano che il processo va avanti, la zona (II) progredisce verso l'uscita, fino a che la concentrazione dell' H_2S supera un prefissato valore limite in uscita: siamo allora al cosiddetto punto di sfondamento (breakthrough) [Vedere la figura 9].

FIGURA 9: REATTORE A LETTO FISSO - CURVA DI SFONDAMENTO



Quando il letto diventa completamente saturo, la concentrazione dell' H_2S all'uscita sarà uguale a quella in ingresso.

Dopo il "breakthrough" il letto deve essere sottoposto alla rigenerazione per poter essere nuovamente utilizzato per la desolfurazione.

Ai fini della progettazione quindi, è importante conoscere il punto di sfondamento e la relativa situazione del letto.

Le soluzioni delle equazioni del modello dovranno fornire un valore numerico relativo alla concentrazione dell' H_2S in funzione della posizione nel letto, nonché relativo alla conversione del sorbente lungo il reattore, per diversi tempi [Vedere la figura 7].

I risultati numerici vengono riportati su un grafico per ottenere due curve: una curva (curva di "breakthrough", vedere la figura 9) che illustra la concentrazione dell' H_2S in funzione del tempo all'uscita del reattore, ed una curva che riporta il grado di solforazione del sorbente alla condizione di "breakthrough" lungo il reattore.

Per quanto riguarda lo sviluppo del modello matematico del reattore a letto fisso, esso richiede la formulazione di tre equazioni:

- Bilancio di massa dell' H_2S ;
- Bilancio di massa del sorbente;
- Equazione cinetica dell' H_2S .

Bilancio di massa dell' H_2S

$$Q_{H_2S(v)} = -u_g \frac{dC_{H_2S}}{dz} \quad (44)$$

dove:

- $Q_{H_2S(v)} =$ quantità di H_2S convertita nell'unità di tempo nell'unità di volume del letto [$gmole/(s \text{ cm}^3)$];
- $u_g =$ velocità superficiale del gas alimentato al reattore [cm/s];
- $dC_{H_2S}/dz =$ differenza di concentrazione molare dell' H_2S per unità di lunghezza del letto [$gmole/(cm^3 \text{ cm})$].

Convertendo la concentrazione molare dell' H_2S in frazione molare ppm (y), si può riscrivere l'equazione (44):

$$Q_{H_2S(v)} = -u_g 10^{-6} P/(RT) \frac{dy_{H_2S}}{dz} \quad (45)$$

Bilancio di massa del reagente solido

$$Q_{H_2S(v)} = 1/b (1-\epsilon) C_B(0) \frac{dX_B}{dt} \quad (46)$$

dove:

- $Q_{H_2S(v)}$ = quantità di H_2S convertita nell'unità di tempo nell'unità di volume del letto [gmole/(s cm³)];
- e = grado di vuoto del letto;
- $C_B(0)$ = concentrazione iniziale del reagente solido [gmole/cm³];
- b = coefficiente stechiometrico del solido;
- dX_B/dt = differenza di conversione frazionaria del solido nell'unità di tempo [s⁻¹].

Equazione cinetica dell' H_2S

L'equazione cinetica dell' H_2S varia in relazione al modello cinetico ed alla forma geometrica della particella solida usata nella simulazione.

Come è stato illustrato in precedenza, [Vedere equazioni (21), (22), (38) e (39)], si può applicare la seguente equazione cinetica:

$$Q_{H_2S(v)} = \theta(X_B) 10^{-6} P/(RT) [y_{H_2S} - y_{H_2S(e)}] \quad (47)$$

utilizzando per:

- il modello a cuore non convertito:

$$\theta(X_B)_{sferica} = 6 (1-\varepsilon) D_{eG} / [D_{eG} d_p / k_m + d_p^2 / 2 [1/(1-X_B)^{1/3} - 1]] \quad (48)$$

$$\theta(X_B)_{cilindrica} = 4 (1-\varepsilon) D_{eG} / [D_{eG} d_p / k_m + d_p^2 / 2 \ln[1/(1-X_B)^{1/2}]] \quad (49)$$

- il modello a zona intermedia:

$$\theta(X_B)_{sferica} = 6 (1-\varepsilon) D_{eG} / [D_{eG} d_p / k_m + d_p^2 / 4 (d_p / (r_c + s) - 2) + d_p^3 s D_{eG} / (4 D_e (r_c + s)^2)] \quad (50)$$

$$\theta(X_B)_{cilindrica} = 4 (1-\varepsilon) D_{eG} / [D_{eG} d_p / k_m + d_p^2 / 2 \ln[d_p / (2(r_c + s))] + d_p^2 s D_{eG} / (2 D_e (r_c + s))] \quad (51)$$

[NB. Per il modello a zona intermedia sarà necessario integrare con le espressioni di X_B e di s date nelle equazioni (40-43)].

Impostazione del sistema di equazioni differenziali per processo in letto fisso

La schematizzazione matematica del processo di desolfurazione a caldo in reattore a letto fisso, conduce ad equazioni differenziali che consentono la determinazione del contenuto di H₂S in uscita dal reattore e del punto di sfondamento del letto.

Inserendo l'equazione (47) nelle equazioni (45) e (46), si ottengono due equazioni differenziali:

$$dy_{H_2S}/dz = -\theta(X_B) 1/u_g [y_{H_2S} - y_{H_2S(e)}] \quad (52)$$

$$dX_B/dt = \theta(X_B) b 10^{-6} P/(RT) (1-\varepsilon) - 1 C_B(0) - 1 [y_{H_2S} - y_{H_2S(e)}] \quad (53)$$

dove la funzione $\theta(X_B)$ varia, come già descritto, secondo il tipo di modello cinetico applicato.

Si introducono ora le variabili adimensionali:

$$y_{H_2S}^* = y_{H_2S}/y_{H_2S(0)} \quad (54)$$

$$y_{H_2S(e)}^* = y_{H_2S(e)}/y_{H_2S(0)} \quad (55)$$

$$z^* = z/L \quad (56)$$

$$t^* = t/\tau \quad (57)$$

dove:

$y_{H_2S(0)}$ = frazione molare iniziale di H₂S, (ppm);

L = lunghezza del letto, [cm];

t = istante in cui la conversione del reagente solido è completa nell'ambito stechiometrico, [s].

Il parametro τ viene dedotto tramite integrazione delle equazioni (45) e (46) nel campo:

- $y_{H_2S} = y_{H_2S(0)}$ e $y_{H_2S} = 0$;

- $z = 0$ e $z = L$;

- $X_B=0$ e $X_B=1$;
- $t=0$ e $t=\tau$.

ottenendo:

$$\tau = (1-\varepsilon) C_B(0) L R T / (b u_g 10^{-6} P y_{H_2S}(0)) \quad (58)$$

Combinando le equazioni (54), (55), (56), (57) e (58) con le equazioni (52) e (53), le equazioni differenziali vengono così modificate:

$$dy_{H_2S^*}/dz^* = -\theta(X_B) L/u_g [y_{H_2S^*}-y_{H_2S(e)^*}] \quad (59)$$

$$dX_B/dt^* = \theta(X_B) L/u_g [y_{H_2S^*}-y_{H_2S(e)^*}] \quad (60)$$

Le equazioni (59) e (60) possono essere semplificate ulteriormente nella forma, ponendo:

$$Y_{H_2S^*} = y_{H_2S^*} - y_{H_2S(e)^*} \quad (61)$$

Derivando risulta:

$$dy_{H_2S^*}/dz^* = dY_{H_2S^*}/dz^* \quad (62)$$

in quanto la derivata della costante $y_{H_2S(e)^*}$ è nulla.

Le equazioni (59) e (60) si possono quindi riscrivere:

$$dY_{H_2S^*}/dz^* = -\theta(X_B) L/u_g Y_{H_2S^*} \quad (63)$$

$$dX_B/dt^* = \theta(X_B) L/u_g Y_{H_2S^*} \quad (64)$$

che costituiscono le equazioni del modello matematico del processo di desolfurazione a caldo in letto fisso.

1.3.2 Reattore a letto mobile

Nel reattore a letto mobile, illustrato in figura 10, il sorbente si muove per gravità attraverso il letto, in controcorrente con il gas di processo. Il reattore opera in regime stazionario indipendente dal tempo.

Dopo la desolfurazione il sorbente viene inviato alla rigenerazione, normalmente in un reattore di configurazione identica al precedente. Il sorbente rigenerato viene rimesso in ricircolo tramite trasportatori operanti in continuo o tramite apparecchiature simili. Entrambi reattori, sia il desolforatore sia il rigeneratore, operano in continuo.

Le equazioni del modello matematico riferito al letto mobile dovranno essere in grado di dare una predizione della concentrazione dell' H_2S in funzione della posizione nel letto nonché della conversione del sorbente lungo il reattore.

Questi profili di avanzamento della reazione di desolfurazione lungo il reattore vengono riportati nella figura 11.

Inoltre, ai fini della progettazione, è importante conoscere la concentrazione dell' H_2S all'uscita del reattore per diverse altezze del letto.

L'elaborazione del modello matematico del reattore a letto mobile richiede, analogamente al modello del reattore a letto fisso, la risoluzione delle tre equazioni:

- bilancio di massa dell' H_2S ;
- bilancio di massa del sorbente ;
- equazione cinetica dell' H_2S .

FIGURA 10: SCHEMA DEL REATTORE A LETTO MOBILE

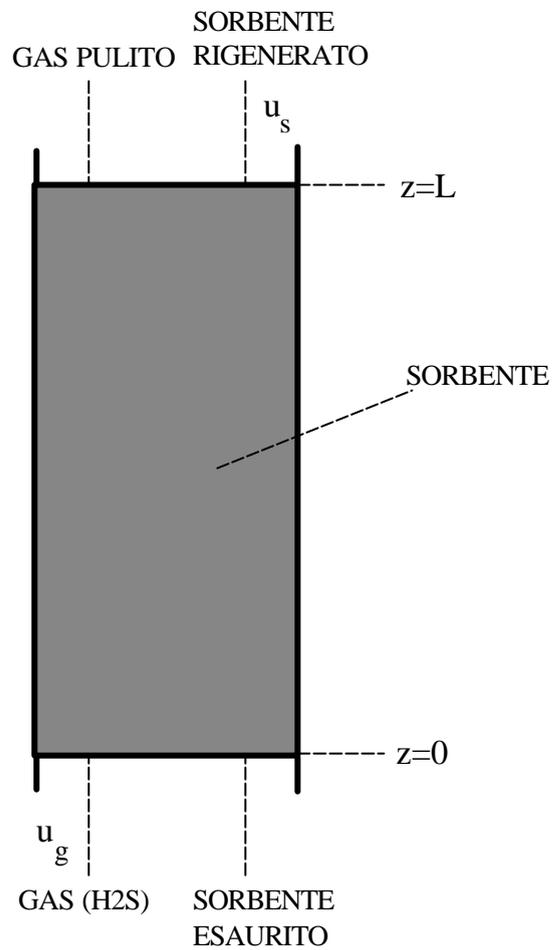
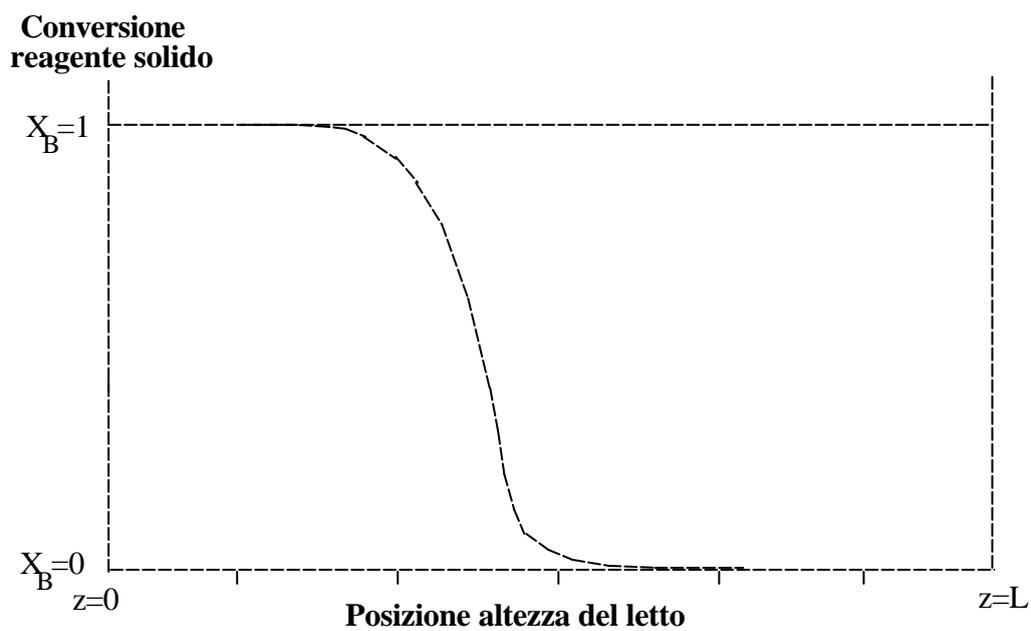
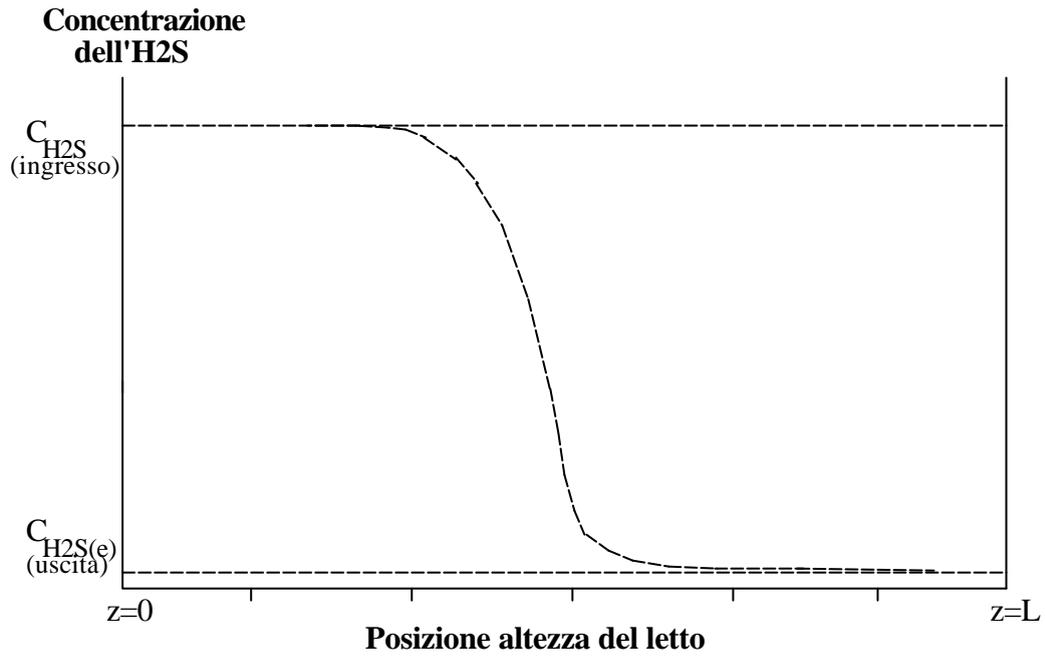


FIGURA 11: REATTORE A LETTO MOBILE
PROFILO DI AVANZAMENTO DELLA REAZIONE DI
DESOLFURAZIONE LUNGO IL REATTORE



Bilancio di massa dell'H₂S

Il bilancio di H₂S in fase gassosa è identico a quello del letto fisso:

$$Q_{H_2S(v)} = -u_g \frac{dC_{H_2S}}{dz} \quad (65)$$

dove:

- $Q_{H_2S(v)}$ = quantità di H₂S convertita nell'unità di tempo nell'unità di volume del letto [gmole/(s cm³)];
- u_g = velocità superficiale del gas alimentato al reattore [cm/s];
- dC_{H_2S}/dz = differenza di concentrazione molare dell'H₂S per unità di lunghezza del letto [gmole/(cm³ cm)].

Esprimendo la concentrazione molare dell'H₂S in frazione molare ppm (y_{H_2S}), si può riscrivere l'equazione (65) [Vedere anche l'equazione (20)]:

$$Q_{H_2S(v)} = -u_g 10^{-6} P/(RT) \frac{dy_{H_2S}}{dz} \quad (66)$$

Bilancio di massa del reagente solido

Il bilancio di massa del reagente solido lungo il reattore viene espresso dalla seguente equazione:

$$Q_{H_2S(v)} = -1/b (1-\epsilon) C_B(0) u_s \frac{dX_B}{dz} \quad (67)$$

dove:

- $Q_{H_2S(v)}$ = quantità di H₂S convertita nell'unità di tempo nell'unità di volume del letto [gmole/(s cm³)];
- ϵ = grado di vuoto del letto;
- $C_B(0)$ = concentrazione iniziale del reagente solido [gmole/cm³];
- b = coefficiente stechiometrico del solido;
- u_s = velocità superficiale del sorbente alimentato al reattore [cm/s];
- dX_B/dz = differenza di conversione frazionaria del solido per unità di lunghezza del letto [cm⁻¹].

Equazione cinetica dell'H₂S

L'equazione cinetica dell'H₂S è indipendente dalla configurazione del reattore e varia secondo il modello cinetico e secondo la forma geometrica della particella solida usata nella simulazione. Il modello cinetico, quindi, risulta identico a quello riportato per il letto fisso:

$$Q_{H_2S(v)} = \theta(X_B) 10^{-6} P / (RT) [y_{H_2S} - y_{H_2S(e)}] \quad (68)$$

dove:

- $q(X_B)$ = parametro cinetico che varia secondo il modello cinetico o la forma della particella solida [Vedere equazioni (48) - (51)].

Impostazione del sistema di equazioni differenziali per processo in letto mobile

La schematizzazione matematica del processo di desolfurazione a caldo in letto mobile conduce ad equazioni differenziali a carattere dinamico, in quanto illustrano i profili di avanzamento lungo il reattore sia della rimozione dello zolfo sia della conversione del sorbente in solfuri.

Inserendo l'equazione cinetica (68) nelle equazioni di bilancio di massa (66) e (67) si ottengono due equazioni differenziali:

$$dy_{H_2S}/dz = -\theta(X_B) 1/u_g [y_{H_2S} - y_{H_2S(e)}] \quad (69)$$

$$dX_B/dz = -\theta(X_B) b/u_s 10^{-6} P / (RT) (1-\varepsilon)^{-1} C_B(0)^{-1} [y_{H_2S} - y_{H_2S(e)}] \quad (70)$$

dove la funzione $\theta(X_B)$ varia, anche in questo caso, con il tipo di modello cinetico applicato.

Introducendo le variabili adimensionali date nelle equazioni (54), (55) e (56) nelle (69) e (70), si ottiene:

$$dy_{H_2S^*}/dz^* = -\theta(X_B) L/u_g [y_{H_2S^*}-y_{H_2S(e)^*}] \quad (71)$$

$$dX_B/dz^* = -\theta(X_B) 1/\alpha L/u_g [y_{H_2S^*}-y_{H_2S(e)^*}] \quad (72)$$

dove:

$$\alpha = u_s C_B(0) (1-\varepsilon) R T / [u_g b 10^{-6} P y_{H_2S(0)}] = u_s C_B(0) (1-\varepsilon) / [u_g b C_{H_2S(0)}] \quad (73)$$

che , insieme alle seguenti condizioni al contorno [Vedere figura 11]:

$$\text{per } y_{H_2S^*} = 1 (y_{H_2S(0)^*}) \quad \{ z^* = 0 \quad (74)$$

$$\text{per } X_B = 0 (X_B(0)) \quad \{ z^* = 1 \quad (75)$$

rappresentano la formulazione matematica del modello del processo di desolfurazione a caldo in letto mobile.

Il parametro α rappresenta il rapporto tra le moli del reagente solido e le moli di H_2S alimentate al reattore. Quando

$$\alpha = 1$$

i reagenti sono alimentati in rapporto stechiometrico.

Inoltre si può utilizzare α per esprimere la condizione necessaria per raggiungere una completa conversione del reagente solido (B) e una conversione di equilibrio di H_2S .

Quando la quantità del sorbente alimentato al reattore è uguale o inferiore all' H_2S adsorbito dalla stessa quantità di sorbente, si ha una completa conversione del reagente solido. Viceversa, quando la quantità del sorbente alimentato al reattore è uguale o superiore all' H_2S adsorbito, la conversione dell' H_2S ha raggiunto la condizione di equilibrio.

2. Simulazioni numeriche del processo di desolfurazione del gas di sintesi, progettazione di un reattore “bench scale”

Questa sezione focalizza la sua attenzione su alcuni aspetti progettuali e operativi relativi al processo di desolfurazione a caldo, fornendo indicazioni particolarmente interessanti per la scelta e il dimensionamento di tali sezioni in piccoli impianti commerciali. In questo ambito è stata perciò affrontata la problematica generale della variazione di scala (scale-up) nella progettazione delle apparecchiature, ed alcune problematiche riguardanti la messa in opera di apparecchiature chimiche nella piccola scala di laboratorio.

Sulla base delle considerazioni di cui sopra, è stata affrontata la stesura di un semplice modello matematico relativo ad un reattore a letto fisso per la rimozione a caldo dell' H_2S ed è stata curata la generazione di un programma di calcolo e la sua implementazione su software, con l'elaborazione dei risultati numerici ottenuti. Nel modello si è fatto riferimento in modo specifico, come sorbente, al ferrito di zinco. Nel modello si è supposto che la fluidodinamica del reattore fosse di tipo flusso a pistone. Il reattore è assunto non adiabatico e non isoterma. E' stato inoltre adottato il modello cinetico del nucleo non reagente, relativo a particelle di forma cilindrica. Dei tre stadi principali che costituiscono il modello cinetico, si è trascurato quello riguardante la reazione chimica, mantenendo quindi soltanto la diffusione esterna e la diffusione interna. Questa scelta non è derivata da considerazioni teoriche, ma è stata dettata esclusivamente dall'indisponibilità di dati sperimentali e teorici. Si è infine tenuto conto della variazione della porosità della particella per effetto della reazione chimica.

Con piccole modifiche nel programma sorgente e qualche variazione sui dati, il programma di calcolo è stato utilizzato per ottenere dei dati di previsione sulle prestazioni del reattore a letto fisso di desolfurazione a caldo dell'impianto in scala da laboratorio Sotacarbo. Il modello realizzato andrà valutato con la raccolta dei dati sperimentali durante la fase di sperimentazione condotta sull'Impianto Laboratorio del centro Ricerche Sotacarbo.

2.1 Problemi di Scale-up

Nel corso della stesura del modello di calcolo per la definizione dei parametri di progetto di un reattore di desolfurazione “bench-scale”, sono state evidenziate una serie di problematiche riguardanti lo scale-up dell’impianto, emerse dall’osservazione che un reattore di piccola taglia ha dimensioni molto ridotte rispetto a quelle usualmente caratteristiche della maggior parte degli schemi di progettazione.

È, infatti, lecito domandarsi se i consueti schemi di progettazione possono essere considerati validi anche per apparecchiature di piccole dimensioni, oppure se l’effetto di scala su alcuni parametri può rendere inutilizzabile il procedimento di calcolo.

Pare importante premettere che, almeno dal punto di vista teorico è sempre possibile eseguire la trasposizione dei dati (anche quelli di progettazione) ad una scala diversa da quella utilizzata per determinarli (o calcolarli). E’ ormai acquisito che qualunque fenomeno può essere studiato in scala opportuna senza che per questo i risultati ottenuti possano perdere validità. In conformità a questa convinzione sono state proposte e messe a punto diverse metodologie che permettono di utilizzare i dati ottenuti in una opportuna scala per prevedere il comportamento delle apparecchiature (e quindi anche per progettarle) in una scala differente.

Un sistema molto ben conosciuto consiste nel conglobare i parametri che caratterizzano il fenomeno in gruppi adimensionali e di scrivere quindi le relazioni trovate sperimentalmente facendo uso di questi termini. Le potenzialità di questa tecnica sono notevoli e largamente sperimentate.

Talvolta si ricorre invece a tecniche più semplici, che consistono nell’utilizzare per la progettazione, insieme alle equazioni di bilancio di materia e di energia, delle equazioni di progetto che hanno validità in un ampio intervallo di variazione delle variabili indipendenti. Questi parametri possono quindi essere utilizzati sia per la piccola, sia per la più grande scala.

Malgrado queste tecniche siano di ampio uso e forniscano di solito risultati molto corretti, possono tuttavia verificarsi dei problemi quando esse sono applicate ad una scala molto ridotta. Nella maggior parte dei casi si tratta di problemi dovuti al fatto che le equazioni

utilizzate per descrivere il fenomeno hanno un campo di validità limitato e si pretende di utilizzarle al di fuori di questo intervallo. A questi problemi, una volta individuati, si può porre rimedio, spesso anche con facilità. Altre volte invece i problemi nascono dalla difficoltà che si incontra nel riprodurre il fenomeno in studio quando le dimensioni delle apparecchiature sono ridotte, come ad esempio l'influenza del contorno (effetto di bordo), il cui effetto è maggiore quando le dimensioni sono piccole. Un altro caso tipico è quello in cui nell'apparecchiatura sono presenti alcune parti le cui dimensioni non possono scendere al di sotto di certi valori.

Nei reattori a letto fisso, le particelle sono ammassate in modo da costituire un letto che, nelle intenzioni del progettista, dovrebbe avere caratteristiche fisiche omogenee in tutto il suo volume. Questa omogeneità viene meno in corrispondenza delle pareti del reattore (effetto di bordo) ed è tanto rilevante quanto più aumenta il rapporto fra la dimensione della particella e il diametro del reattore. Se la disomogeneità è elevata, la parte del letto che è più vicina alla parete del reattore presenta un grado di vuoto più elevato che nella parte restante e può quindi essere sede di cammini preferenziali. La presenza di questi cammini può rendere il comportamento del reattore non più paragonabile a quello che era stato ipotizzato in sede progettuale. L'esistenza di questi cammini preferenziali può essere visualizzata mediante uno studio della fluidodinamica dell'apparecchiatura. La presenza di questi cammini preferenziali è naturalmente più ampia ed ha effetti più importanti quando il rapporto fra la dimensione caratteristica delle particelle di catalizzatore e il diametro del reattore è più basso. Nel caso specifico dei reattori da laboratorio possono sussistere delle condizioni che impediscono di modificare la dimensione dei pellets in modo da rispettare i rapporti minimi usualmente adottati. Le particelle che costituiscono il letto sono, infatti, commercializzate con dimensioni standardizzate e appare quindi difficile, quando non impossibile, scendere al di sotto di esse.

Un altro aspetto importante relativo alla fluidodinamica del letto riguarda l'assunzione, adottata molto di frequente per la progettazione tramite l'uso di modelli di calcolo, di comportamento plug-flow. Questa assunzione può essere considerata accettabile con

molta difficoltà, quando il diametro del letto è grande oppure, in generale, quando il rapporto fra l'altezza e il diametro del letto è molto basso. In un reattore di alta potenzialità, e quindi di diametro elevato, si può ovviare a questo problema suddividendo la sezione in diverse sezioni più piccole. Il modo più semplice per realizzare questo obiettivo consiste nell'utilizzare, al posto di un unico cilindro di più grande diametro, diversi cilindri di più piccolo diametro, disposti in parallelo.

Questa soluzione risulta ovviamente impraticabile quando, in reattori da laboratorio di piccola potenzialità, la sezione è tanto piccola da non poter essere suddivisa in tante sezioni da utilizzare in parallelo. Il limite inferiore al diametro di ciascun cilindro componente deve essere determinato tenendo conto delle considerazioni relative alla dimensione delle particelle costituenti il letto.

Un altro problema di rilievo è costituito dallo scambio termico. Gran parte del calore di reazione viene scambiato attraverso la parete laterale del reattore. La superficie di questa parete, riferita all'unità di volume del reattore, aumenta con proporzionalità inversa al diametro. Ad esempio, facendo riferimento alla sola superficie laterale si può scrivere:

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi DL}{\pi D^2 L / 4} = \frac{4}{D} \quad (76)$$

dove:

- $S =$ superficie esterna di scambio termico [m^2];
- $V =$ volume del reattore, [m^3];
- $D =$ diametro del reattore, [m];
- $L =$ altezza del letto, [m].

L'ovvia conseguenza di quanto detto è che la velocità di scambio del calore di reazione prodotto risulta più alta in reattori di piccole dimensioni. Nel caso dei reattori tubolari il problema può essere molto più critico per diverse ragioni. Innanzitutto è necessario tener presente che la temperatura all'interno dei reattori è generalmente alta e sono quindi molto elevati anche i flussi termici scambiati. Inoltre nei reattori si verifica spesso il fatto che la

conservazione del calore all'interno del reattore stesso è in molti casi condizione necessaria per la conduzione corretta del processo.

Negli impianti di taglia normale, una soluzione per ridurre la portata termica scambiata è fornita dalla coibentazione dell'apparecchiatura. Anche questo aspetto può però presentare delle criticità nei reattori di piccole dimensioni quando il diametro del reattore è molto piccolo. Può infatti capitare che il necessario spessore del coibente sia dello stesso ordine di grandezza del diametro del reattore. In casi estremi può anche capitare che la massima quantità di calore che si vorrebbe scambiare sia inferiore a quella minima ottenibile con quel diametro del reattore e con quel coibente. In questo caso, un aumento dello spessore della coibentazione avrebbe il solo effetto di innalzare la portata termica scambiata.

2.2 Sviluppo e implementazione del modello per la progettazione di un reattore “bench scale”

2.2.1 *Il modello fisico*

In prima istanza è stata necessaria la formulazione di alcune ipotesi circa il modello fisico di riferimento. Tali ipotesi hanno riguardato la scelta di un sorbente, la cinetica del processo, la tipologia assunta per il reattore di desolfurazione, le condizioni operative.

Per ciò che riguarda il materiale sorbente, l'ipotesi formulata a tal proposito è che venga utilizzato un sorbente a base di ferrite di zinco, sia perché in letteratura è riportato come uno dei più efficienti, sia perché su di esso sono disponibili più informazioni.

Si suppone che fra il reagente gassoso e il reagente solido abbia luogo soltanto la seguente reazione:



Si è supposto inoltre che il reattore sia di forma cilindrica, e che la sezione in cui avviene la reazione sia costituita da un letto fisso di particelle, anch'esse cilindriche, la cui dimensione caratteristica è assunta pari a circa 3 mm.

Per il reattore si assume valido il modello fluidodinamico di flusso a pistone, senza considerare quindi il contributo della dispersione radiale e longitudinale. Ciascun parametro fisico e di trasporto è stato perciò assunto costante in ciascuna sezione.

Le perdite di carico nel letto sono state considerate trascurabili e quindi la pressione totale è stata considerata costante lungo tutto il reattore.

Inoltre, supponendo che il reagente gassoso entri nel reattore ad una temperatura elevata compresa fra 500 e 650 °C, costante nel tempo, e che il letto di solido si trovi inizialmente a temperatura ambiente, è stato ritenuto necessario descrivere il transitorio di temperatura. Si è considerato inoltre che il reattore scambi calore con l'ambiente esterno attraverso le pareti laterali, e che le temperature del solido e del gas circostante siano identiche.

Si è poi supposto di alimentare il reattore con syngas prodotto da gassificazione di carbone ad alto tenore di zolfo (carbone Sulcis, in particolare), avente composizione, temperatura e portata come da dati riportati nella Tabella 1 seguente:

<i>Composizione del syngas da desolforare (fraz. molari)</i>	
CO	0,2653
CO2	0,0528
H2	0,1138
N2	0,4560
CH4	0,0589
H2S	0,0163
COS	0,0009
H2O	0,0303
Altri composti	0,0057
<i>Ingresso al reattore di desolforazione</i>	
Portata massica di syngas [kg/h]	20
Portata molare di syngas [kmol/h]	0.818
Temperatura di ingresso del syngas [°C]	550

Tab. 1 Dati della corrente in ingresso al reattore di desolforazione

2.2.2 Il modello matematico

Sotto le ipotesi precedenti, il modello matematico ha richiesto la scrittura di equazioni per esprimere il bilancio di entalpia ed i bilanci di materia per tutti i componenti reagenti presenti nella fase gassosa (H_2S , H_2 e H_2O). Un ulteriore bilancio di materia è stato considerato per i restanti componenti presenti nel gas di sintesi, raggruppati in un'unica fase non reagente, che è stata perciò chiamata "inerte". Si è ottenuto in questo modo un set di cinque equazioni differenziali ordinarie, delle quali si riportano di seguito quelle inerenti al bilancio di materia dell' H_2S e al bilancio entalpico.

$$\frac{d\dot{N}_{H_2S}}{dz} = -S\rho_s(1-\theta)R_{H_2S} \quad (78)$$

$$\frac{dH}{dz} = R_{H_2S} S\rho_s(1-\theta)(-\Delta H_r) - 2\pi R_R U(T - T_e) - S\rho_s(1-\theta)C_{ps} \frac{dT}{dt} \quad (79)$$

dove:

- \dot{N}_{H_2S} = portata molare di H_2S [kmol/s];
- z = coordinata assiale del reattore [m];
- S = sezione retta del letto fisso [m^2];
- ρ_S = densità di massa del sorbente [kg/m^3];
- ϕ = grado di vuoto;
- R_{H_2S} = velocità specifica di adsorbimento [$kmol_{H_2S}/kg_S \cdot s$];
- H = portata termica [kJ/kmol];
- ΔH_r = entalpia di reazione [kJ/kmol];
- R_R = raggio esterno del reattore [m];
- U = coefficiente di scambio termico globale [$W/m^2 \cdot K$];
- T = temperatura [K];
- T_e = temperatura esterna [K];
- C_{ps} = calore specifico a pressione costante [kJ/kg];
- t = coordinata temporale [s].

Le equazioni di bilancio di massa e di energia sono accoppiate dal termine cinetico R_{H_2S} .

La cinetica del processo reattivo globale sulla singola particella solida è descritta mediante il modello del nucleo non reagente. Al momento della stesura del modello, non essendo disponibili dati affidabili relativi alla cinetica della reazione chimica, si è dovuto tener conto, nella cinetica globale, soltanto dei due termini diffusivi:

- termine di diffusione all'interno della particella;
- termine di trasporto di materia nel film esterno alla particella.

È comunque evidente che con particelle di sorbente fresco la resistenza al trasporto dovuta alla diffusione interna è relativamente trascurabile. In queste condizioni, il sistema è limitato dalla cinetica di reazione a basse temperature (meno di 50°C) e dal trasporto di massa esterno alle alte. L'importanza relativa del trasporto interno di massa aumenta man

mano che il sorbente è consumato. In particolare, si può osservare che quando il raggio del nucleo interno non reagito raggiunge il 99-97% del raggio iniziale, il sistema opera in regime di trasporto di materia. Il contributo della reazione cinetica sulla resistenza globale può in prima approssimazione essere considerato a ragione trascurabile.

Il termine cinetico R_{H_2S} rappresenta la velocità specifica di adsorbimento dell' H_2S e può essere espressa come :

$$R_{H_2S} = -(Ka)_{ov} C_{H_2S} \quad (80)$$

dove:

- $(Ka)_{ov}$ = costante cinetica globale sull'area media di scambio [m^3/s]

La suddetta costante cinetica globale calcolata sull'area media di scambio, è ottenuta tramite integrazione dell'equazione di trasporto. È valida dunque la seguente espressione:

$$\frac{1}{(Ka)_{ov}} = \frac{1}{4\pi r_e^2 K_{ext}} + \frac{r_e - r_i}{D_{eff} 4\pi r_i r_e} \quad (81)$$

dove:

- r_e = raggio iniziale della particella di sorbente [m];
- r_i = raggio del cuore non reagito [m];
- K_{ext} = costante globale di trasporto di materia in fase gas [m/s];
- D_{eff} = diffusività efficace [m^2/s].

Il coefficiente di trasporto di massa esterno dell' H_2S K_{ext} , nel caso sistema a letto fisso è calcolabile tramite le equazioni:

$$\begin{cases} J_d = 0.91 Re^{-0.51} \psi & 0.01 \leq Re \leq 50 \\ J_d = 0.61 Re^{-0.41} \psi & 50 \leq Re \leq 1000 \end{cases} \quad (82)$$

dove:

$$\begin{aligned}
 \text{Re} &= \frac{Gdp}{6\mu(1-\vartheta)} \\
 \text{J}_d &= \frac{\text{Sh}}{\text{Re Sc}^{0.33}} \\
 \text{Sh} &= \frac{K_{\text{ext}} dp}{D_r} \\
 \text{Sc} &= \frac{\mu}{\rho D}
 \end{aligned}
 \tag{83}$$

Per ciò che concerne il valore del parametro di diffusività D_{eff} , esso dipende dalla porosità dello strato solido in cui avviene la diffusione. Questo strato è costituito di solfuro prodotto dalla reazione di desolforazione del gas. La porosità misurabile in questo strato è in generale differente da misurabile nel reagente solido iniziale in quanto i volumi molari di reagente e di prodotto sono differenti. Una relazione semplice che consenta di mettere in relazione questi due valori può essere ottenuta nell'ipotesi che la particella conservi inalterato il suo volume iniziale, cioè in particolare che il volume totale occupato dal prodotto (solido + vuoto) sia lo stesso occupato in precedenza dal reagente. Un semplice bilancio di materia eseguito sotto questa ipotesi permette di ottenere l'equazione:

$$\varepsilon_{\text{prod.}} = \varepsilon_{\text{reag.}} + (1 - \varepsilon_{\text{reag.}}) \left(1 - \frac{\tilde{V}_{\text{prod.}}}{\tilde{V}_{\text{reag.}}} \right) X
 \tag{84}$$

dove:

- ε = porosità;
- \tilde{V} = volume molare (m^3/kmole).

Nello specifico caso in esame la porosità del prodotto è inferiore a quella del reagente in quanto risulta che i volumi molari di solido reagente e prodotto poroso sono:

- solido reagente $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$: $60,08 \text{ cm}^3/\text{mole}$;
- prodotto poroso $\text{ZnS} \cdot 2\text{FeS}$: $45,7 \text{ cm}^3/\text{mole}$.

Dall'osservazione dell'equazione (83) appare che la porosità del prodotto potrebbe assumere valori nulli in corrispondenza di un valore limite X_l del grado di conversione. Il valore di X_l dipende dalla porosità del reagente. Questo parametro, che è molto limitante per molte reazioni gas-solido di tipo non catalitiche, non risulta però esserlo in questo caso.

A questo punto, il valore della diffusività effettiva D_{eff} dell' H_2S all'interno dello strato di solido che circonda la particella è stato calcolato utilizzando una combinazione delle due diffusività effettive, molecolare e di Knudsen, utilizzando la

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_{H_2S}} + \frac{1}{D_k} \quad (85)$$

La diffusività molecolare D_{H_2S} è stata stimata mediante le classiche relazioni teoriche derivate dalla teoria cinetica della materia (Chapman-Enskog), assumendo che il sistema sia costituito da soli H_2S e N_2 .

La diffusività di Knudsen D_k è stata stimata con la ben nota relazione riportata nella letteratura:

$$D_k = 9700 \text{re} \cdot \sqrt{\frac{T}{PM_{H_2S}}} \quad (86)$$

2.2.3 Il procedimento di calcolo

Il sistema di equazioni differenziali di cui si compone il modello è stato risolto utilizzando l'integrazione con il semplice metodo numerico di "Eulero Migliorato", reso iterativo. Il procedimento di calcolo viene per semplicità schematizzato per punti di seguito:

- Si assume il profilo di X , T e C al tempo zero per tutto il reattore;

- Si assumono le condizioni all'ingresso del reattore;
- Stima di $X_{i,j+1}$ col metodo di Eulero;
- Calcolo di $X_{i,j+1}$ col metodo di Eulero Migliorato;
- Calcolo di $T_{i+1,j+1}$ col metodo di Eulero Migliorato;
- Calcolo della concentrazione $C_{H_2S,i+1,j+1}$ e delle altre concentrazioni col metodo di Eulero Migliorato;
- Si itera il calcolo lungo tutto il reattore a partire dal punto 3;
- Si itera il calcolo per l'intervallo temporale successivo a partire dal punto 2.

2.2.4 Il programma di calcolo

Il programma di calcolo relativo a questo modello è stato implementato in linguaggio Fortran.

2.2.5 Risultati della simulazione numerica e discussione dei risultati ottenuti

I dati risultanti dal programma di calcolo sono stati rielaborati e graficati al fine di dare delle informazioni sul processo e una indicazione di massima per la progettazione del reattore bench scale. Una breve discussione sui risultati ottenuti è esposta di seguito.

Nella figura 12 è riportato il profilo di concentrazione dell' H_2S (in termini di conversione) lungo l'asse del reattore, relativo a diversi tempi di esposizione (curve di breakthrough). I profili sono stati ottenuti ipotizzando che la temperatura in ingresso sia pari a 550 °C.

Nelle condizioni di progetto (diametro e altezza del letto) e operative (condizioni dell'alimentazione) ipotizzate in tal sede, il sistema può funzionare per non più di 6 ore prima che esso raggiunga la saturazione.

È importante evidenziare la forte pendenza delle curve calcolate. Ciò potrebbe porre qualche problema per la gestione del reattore.

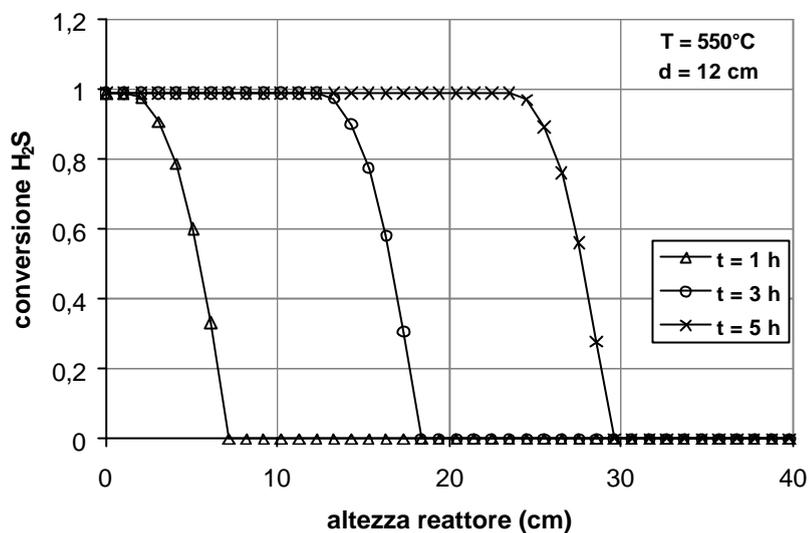


Figura 12. Andamento della conversione dell' H_2S lungo il reattore per diversi tempi

Nella figura 13 sono riportate delle curve di breakthrough ottenute a due diversi tempi di contatto (1 ora e 3 ore) per 3 diversi valori assunti per il diametro del reattore.

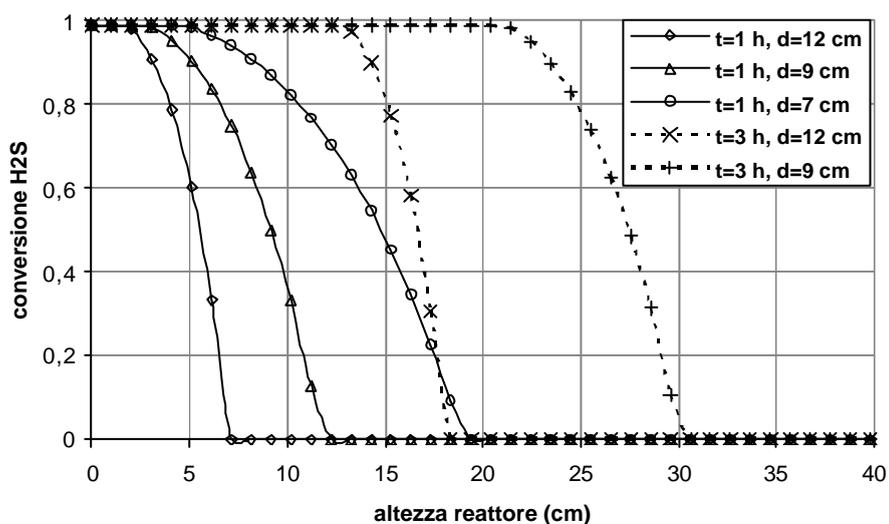


Figura 13. Effetto del diametro del reattore sulla conversione dell' H_2S

Appare evidente che, al diminuire del diametro, a causa della maggiore velocità del gas, si ottengono curve meno pendenti e da attribuirsi al fenomeno della dispersione dell' H_2S lungo l'asse. Questo comporta che, in tal caso, la saturazione del sorbente sia raggiunta più velocemente (al di sotto delle 3 ore per un diametro di 7 cm) e quindi sia più elevato il numero di cicli di rigenerazione a cui dovrà essere sottoposto il sorbente. La minore pendenza delle curve ha inoltre la conseguenza di diminuire il grado di resa desolforante delle particelle del solido sorbente.

2.2.6 Ulteriori sviluppi

Il modello avrà un maggiore significato non appena disponibili maggiori informazioni sulla cinetica della reazione chimica derivanti dalle sperimentazioni previste nella successiva attività. I risultati ottenuti con il modello descritto, tengono conto soltanto della cinetica dei fenomeni di diffusione e di trasporto turbolento di materia. Si deve perciò ritenere che la cinetica effettiva sia più lenta di quella adottata in questa sede.

3 Simulazione numerica del modello del reattore di desolforazione dell'impianto Sotacarbo

3.1 L'impianto Sotacarbo per l'ottenimento di idrogeno da gassificazione del carbone
Nell'ambito del progetto di ricerca Co.Hy.Gen. (Coal to HYdrogen GENeration), Sotacarbo con Ansaldo Ricerche, Enea e Università degli Studi di Cagliari, ha già realizzato un impianto integrato di gassificazione per la produzione di idrogeno e di energia elettrica, ubicato presso il Centro Ricerche Sotacarbo, Sardegna (Italia). L'impianto include due gassificatori: uno su scala pilota (700 kg/h) e uno in scala da laboratorio (35 kg/h): quest'ultimo è equipaggiato con un sistema di trattamento del syngas per la produzione di idrogeno.

La linea di trattamento del syngas dell'impianto in scala da laboratorio prevede una sezione di desolforazione a caldo, costituita da due reattori a letto fisso. A causa di limitazioni indotte dalle apparecchiature a valle della sezione di desolforazione, nella corrente in uscita dai reattori non può essere tollerata una concentrazione di H₂S superiore a 10 ppm.

3.2 Sistema di rimozione a caldo di H₂S dal syngas

I componenti principali del sistema sono:

- 2 Reattori di adsorbimento;
- 1 Filtro convertitore.

In questo sistema, ogni colonna di adsorbimento a letto fisso possiede un riempimento che garantisce l'abbattimento di H₂S garantendo una concentrazione in uscita = 10 ppm.

L'impianto di desolforazione a caldo è disposto con le colonne in configurazione Lead/Lag per consentire di lavorare in maniera tale che la colonna messa in seconda posizione funga da guardia, evitando problemi ai sistemi posti a valle della desolforazione al momento del breakthrough point della prima colonna. Al verificarsi di ciò, il riempimento della prima colonna deve essere sostituito con adsorbente fresco e la configurazione delle valvole dell'impianto deve essere opportunamente reimpostata per invertire il senso di flusso attraverso le colonne, così che la colonna che precedentemente era disposta in prima posizione, passi alla seconda posizione. In questa forma, la guardia viene sempre eseguita dalla colonna con il materiale adsorbente più fresco e l'utilizzo complessivo del materiale adsorbente viene ottimizzato ad ogni ciclo.

A monte dei reattori di adsorbimento, il syngas passa attraverso un piccolo filtro convertitore. Questo filtro, costituito da un materiale catalitico appropriato, permette di predisporre i composti solforati di natura organica presenti nel syngas ad essere adsorbiti dalle colonne successive evitandone il loro slip. Inoltre, questo filtro trattiene possibili tracce di piombo, vanadio, arsenico ed altri metalli pesanti che possono essere eventualmente presenti in syngas prodotto da carbone.

Il sistema di desolforazione permette l'impostazione del senso di flusso del gas a trattare, l'operazione di lavaggio con gas inerte e le diverse intercettazioni di flusso possibili, agendo sull'apertura e/o chiusura opportuna delle valvole.

Una immagine rappresentativa della sezione è data nella figura 13.

Il sistema è progettato con tutti i dispositivi necessari a garantirne il funzionamento e la sicurezza, in conformità alla normativa vigente.

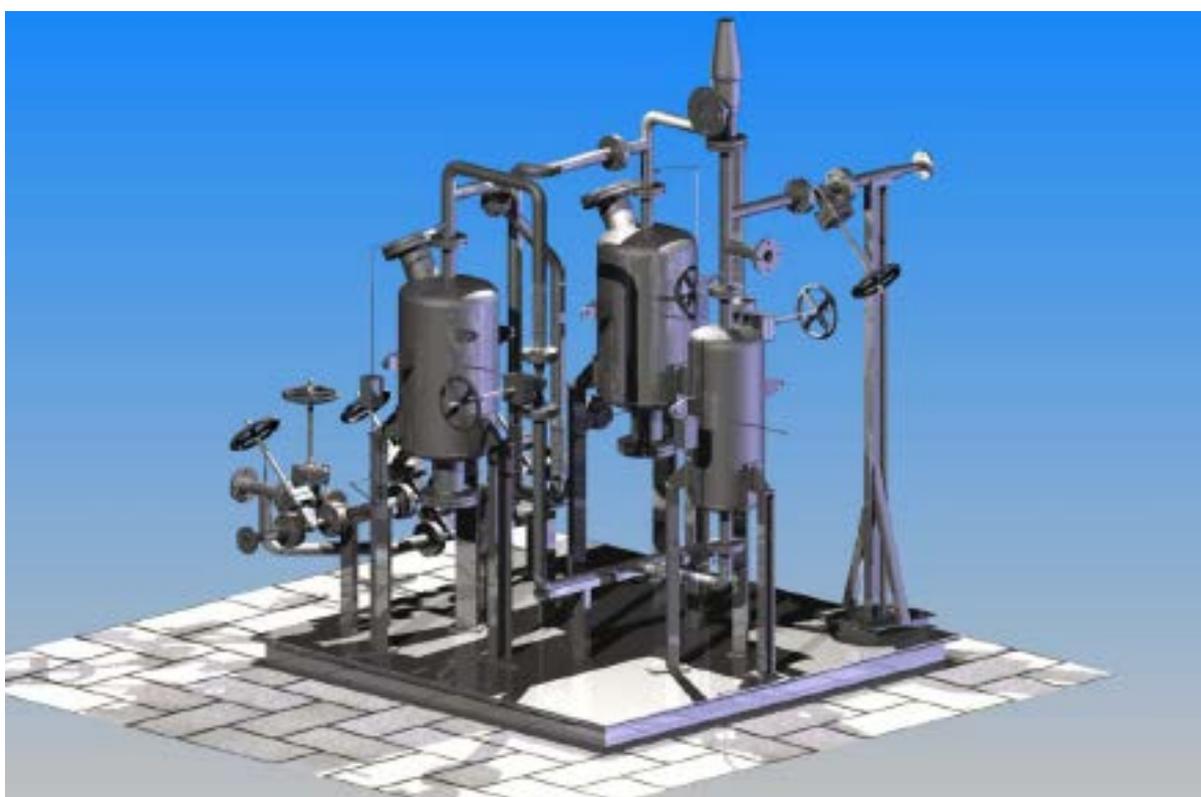


Figura 14: Sezione di desolforazione a caldo impianto Sotacarbo

Il sistema di desolforazione può operare a temperature tra i 300 e 450°C, alla pressione di 1.4 bars. La massima temperatura operativa è limitata dalla resistenza dei materiali con cui sono costruiti i reattori. Per mantenere condizioni di temperature per un ottimale funzionamento del sistema, sulle tubazioni di collegamento è stata realizzata una idonea coibentazione.

Le caratteristiche principali costruttive ed operative dei reattori sono riassunte nella Tabella 2.

Condizioni Operative / Dati meccanici	
Temperatura operativa, Max/Norm/Min [°C]	450 / 375 / 300
Pressione operativa [barg]	0.40 / 0.30 / 0.20
Temperatura di progetto [°C]	500
Pressione di progetto [barg]	0.48
Diametro esterno [mm]	358
Spessore parete, min [mm]	0.5
Altezza [mm]	680
Riempimento	Sorbente a base di ossidi metallici
Cat. Volume [litri]	42
Diametro del letto [mm]	356
Altezza del letto [mm]	540
Frazione di vuoto	0.31

Tab. 2: Condizioni costruttive ed operative

La fase di sperimentazione iniziale che verrà condotta sul sistema di desolfurazione a caldo, sarà effettuata utilizzando sorbenti a base di ossido di zinco, poiché i lavori riportati in letteratura hanno mostrato che la reazione di desolfurazione condotta con questa tipologia di ossido risulta essere molto favorita termodinamicamente.

I letti sono realizzati con un impaccamento di pellets commerciali di ZnO (Katalco 32-5) con diametro medio 3.7 mm.

Negli attuali sistemi di desolfurazione, la rigenerazione del sorbente è condotta off-line per evitare problematiche operative.

3.3 Risultati della simulazione numerica e discussione dei risultati ottenuti

Le performance del reattore di desolfurazione sono descritte in termini di curve di breakthrough. È stato ottenuto anche un profilo termico del syngas a differenti istanti del processo di adsorbimento.

La figura 14 mostra le curve di breakthrough ad una temperatura operativa di 375°C. Si può osservare l'avanzamento del fronte della reazione nel letto fisso. Il tipo di profilo ottenuto è lo stesso per tutte le curve relative a differenti istanti di desolfurazione. All'inizio,

la concentrazione di H₂S nel gas in uscita è bassa (meno di 1 ppm), a causa della bassa velocità spaziale e per l'assenza di dispersione spaziale. Dopo un determinato periodo, ha luogo il breakthrough e la concentrazione di H₂S aumenta e tende a raggiungere gli stessi valori di concentrazione posseduti dal gas in ingresso al reattore.

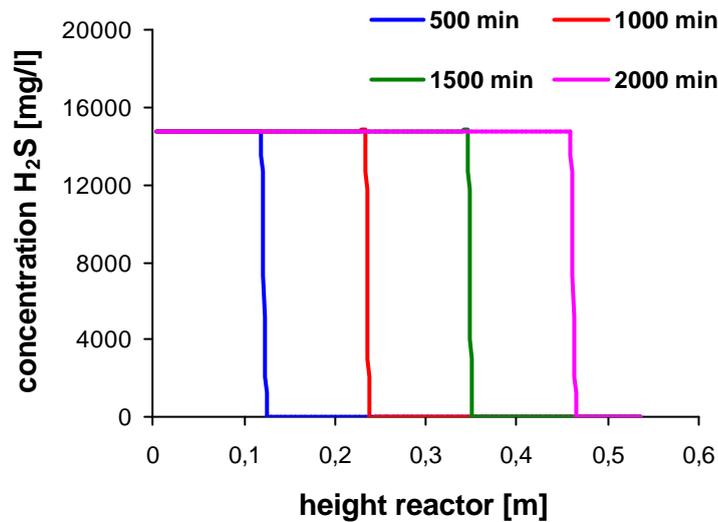


Figure 15 –Curve di breakthrough per desolforazione di syngas (T=375°)

L'avanzamento del fronte di reazione è osservabile anche nei profili termici dei diagrammi mostrati nella figura 16, dove possono essere individuati i picchi di temperatura (hot spot) dovuti alla reazione.

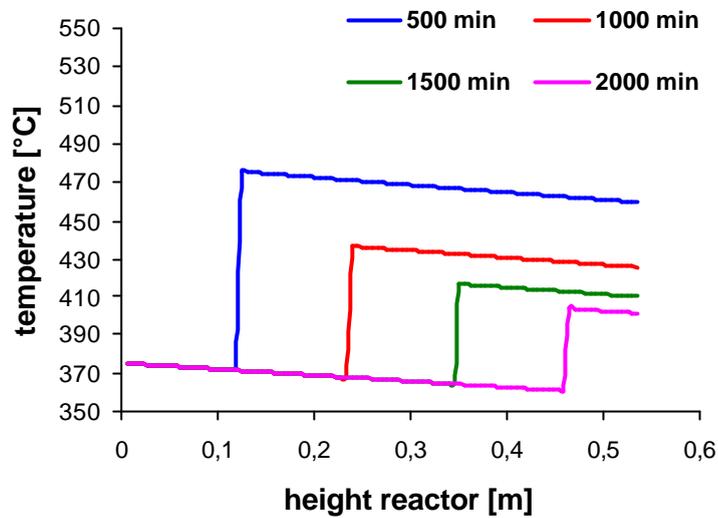


Figure 16 – Profilo termico per desolfurazione del syngas (T=375°)

Il tempo di breakthrough, riferito arbitrariamente all'istante in cui la concentrazione di H₂S nella corrente in uscita raggiunge il valore di 10 ppm, differisce per differenti temperature operative. In figura 17 si può vedere un test comparativo riguardante differenti condizioni termiche. Sulla base dei risultati avuti, le migliori performance di solforazione sono previste per temperature operative intorno ai 450°C.

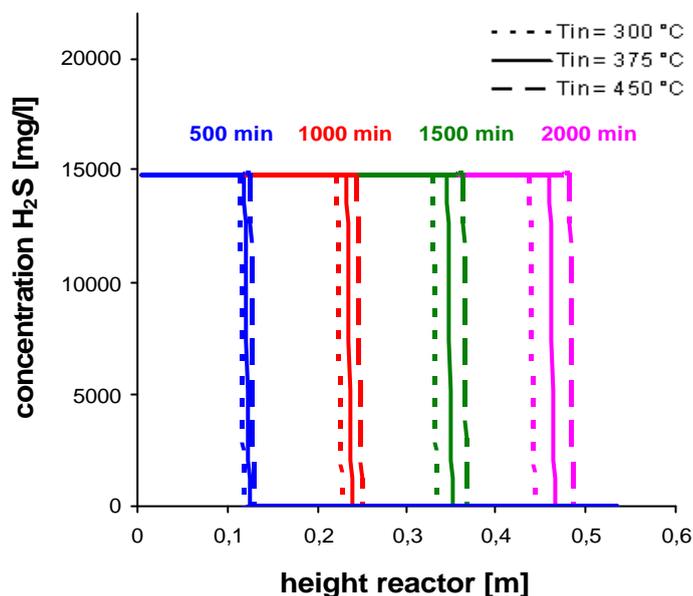


Figure 16 – Test di confronto per desolforazione a differenti temperature operative

Il codice matematico ha presentato qualche instabilità di calcolo, che, in seguito ad analisi, è stato imputabile alle differenze esistenti tra il reale processo nell'impianto a scala laboratorio e le ipotesi fatte.

Un aspetto riguarda la formulazione dell'ipotesi di modello fluidodinamico plug-flow: nella sezione di desolforazione dell'impianto in scala da laboratorio laboratorio, il diametro e l'altezza dei letti impaccati hanno lo stesso ordine di grandezza, mentre le assunzioni di plug-flow sono consistenti, come già discusso, solo per bassi valori di diametro del letto fisso o per alti valori del rapporto tra altezza del letto fisso e diametro.

Per analizzare se l'assunzione di modello plug-flow fosse alla base dell'instabilità di calcolo riscontrata, sono state eseguite ulteriori simulazioni numeriche ipotizzando di utilizzare un reattore con pari volume di letto, ma con un diametro $D_{new}=0.5 D$. I risultati, riportati in figura 17. Tali modifiche hanno permesso di eliminare le instabilità del programma di calcolo.

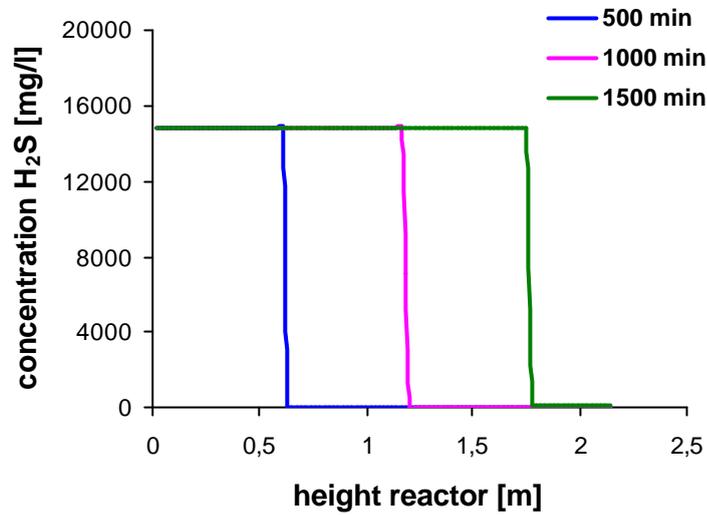
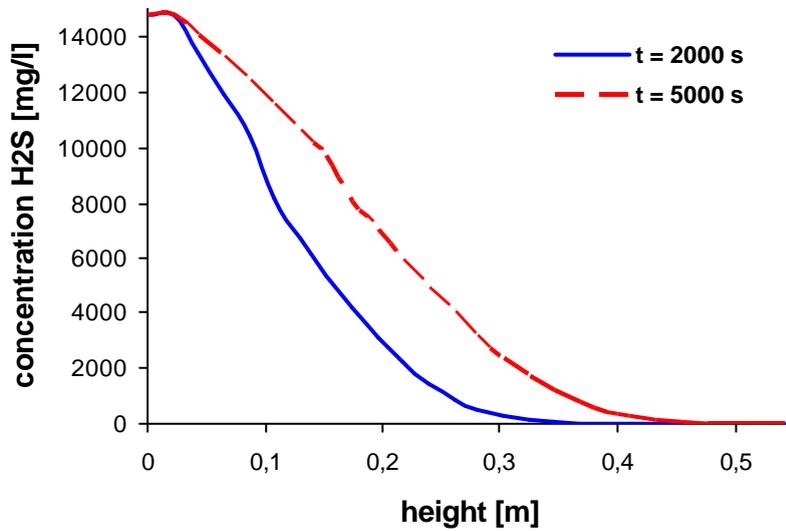


Figure 17 – Curve di breakthrough in reattore con $D_1=0.5 D$ ($T=375^\circ$)



Riferimenti bibliografici

- BP Amoco website (<http://www.bp.com/>), 2002.
- U.S. Department of Energy, **Annual Energy Outlook 2004**, available at www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/, January 2004.
- Wadhwani, S.; Wadhwani, A.K.; Agarwal, R.B., **Clean Coal Technologies-recent advances. Proceedings of First International conference on Clean Gas Technologies for our Future**, Chia Laguna, Sardinia, Italy.
- Pettinau, A.; Orsini, A.; Amorino, C.; Cocco, D., **Sotacarbo R&D project for hydrogen production from coal and CO₂ removal**. Proceedings of the 22nd International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh (Pennsylvania, USA), September 12-15, 2005.
- Raggio, G.; Pettinau, A.; Orsini, A.; Fadda, M.; Cocco, D.; Deiana, P.; Pelizza, M.L.; Marengo, M., **Coal gasification pilot plant for hydrogen production. Part B: syngas conversion and hydrogen separation**. Proceeding of the Second International Conference on Clean Coal Technologies for Our Future, Castiadas, Sardinia, Italy, 10-12 May 2005.
- Robin, A.M.; Kassman, J.S.; Leininger, T.F.; Wolfenbarger, J.K.; Yang, P.P., **High temperature desulphurization of coal derived syngas: bench scale and pilot plant sorbent evaluations**. Gas Cleaning at High Temperatures, Edited by Cliff and Seville, Blackie Academic & Professional, 438, 1993.
- Johnson Matthey Catalysts website (<http://www.jmcatlysts.com/>), 2007.
- Froment, G.,F.; Bishop, K.,B., **Chemical reactor analysis and design**. 2nd Edition. John Wiley & Sons, 1990.
- Scott-Fogler, H., **Elements of chemical reaction engineering**. Prentice Hall International Edition, 1992.
- Rosso, I.; Galletti, C., Bizzi, M.; Saracco, G.; Specchia, V., **Zinc oxide sorbents for the removal of hydrogen sulphide from syngas**. Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42, 1688-1697.

- Yoshida, F.; Ramaswami, D.; Hougeni, O.A., **Temperature and partial pressures at the surface of catalyst particles**. AIChE J. , 1962, 5, 8.
- Perry, R.H.; Green, D., **Perry's chemical engineers' handbook**. Mc Graw-Hill International Edition 1998.
- Ruthven, D.M., **Principles of adsorption and adsorption process**. Wiley-Interscience Publication, 1984.

Sviluppo attività sperimentale

Questa sezione presenta una breve panoramica sugli aspetti emersi a valle degli studi condotti, e che saranno discussi ampiamente e dettagliatamente nel Report D “Sperimentazione di Desolforazione”, seguente a questo.

In considerazione del fatto che risultano attualmente in fase di svolgimento i collaudi finali sull'impianto in scala da laboratorio Sotacarbo, i quali stanno portando all'attuazione di ottimizzazioni a livello impiantistico sulle varie linee, e avendo valutato l'aspetto economico derivante dall'alto costo di mercato dei sorbenti da utilizzare nella sezione di desolforazione a caldo, si è vagliata l'opportunità di procedere ad una prima caratterizzazione dei sorbenti in laboratorio.

A tal proposito si sta procedendo alla realizzazione di una sezione di desolforazione in laboratorio.

Ai fini dell'allestimento della sezione sperimentale, si sta provvedendo ad equipaggiare il laboratorio di analisi gas facente parte del Centro Ricerche. La scelta è stata motivata tra l'altro dalla presenza in tale laboratorio di un mobile dotato di cappa chiusa per aspirazione, di dimensione adatta a contenere l'attrezzatura necessaria allo svolgimento dell'attività sperimentale, che consente quindi l'esecuzione delle prove assicurando un elevato mantenimento delle condizioni di sicurezza.

La sezione sperimentale di desolforazione risulterà composta di:

- reattore di desolforazione per la conduzione della reazione, provvisto di bocchelli di alimentazione e di output, e quelli di alloggiamento per sonde (termocoppie);
- condotto di output del reattore, che prevede nella parte finale un gorgogliatore contenente soluzione acquosa di NaOH per il fissaggio chimico del rimanente quantitativo di H₂S nella corrente gassosa;
- forno con tubo di lavoro per l'alloggiamento del reattore, necessario per il raggiungimento dello stato termico previsto, dotato di termocoppie per la misura della temperatura e di sistema per la regolazione della temperatura;

- bombole contenenti i gas da utilizzarsi in fase di sperimentazione, ed in particolare N₂ per la fase di inertizzazione e apposita miscela di H₂S in N₂ in diluizione al 1,5%, per riprodurre in maniera fittizia il contenuto di H₂S nel syngas derivante da gassificazione del carbone Sulcis;
- alloggiamento delle bombole gas, realizzato esternamente al laboratorio per evitare problematiche di rischio chimico derivante da ipotetici trafilamenti di gas da connessioni e valvole, e sistema di distribuzione degli stessi fino al raccordo con il bocchello di alimentazione al reattore.

I particolari sui criteri di scelta, dimensionamento, posizionamento e i relativi dati inerenti i risultati di sperimentazione, emersi a valle della campagna sperimentale condotta su tale apparecchiatura al fine della caratterizzazione dei vari sorbenti di tipo commerciale acquistati, verranno dettagliatamente descritti e commentati nella successiva parte Report D “Sperimentazione di Desolforazione”, già menzionato sopra, alla quale si rimanda.