



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Sperimentazione di sistemi di clean up e trattamento del syngas

C. Bassano, A. Dedola, P. Deiana, M. Subrizi

SPERIMENTAZIONE DI SISTEMI DI CLEAN UP E TRATTAMENTO DEL SYNGAS

C. Bassano, A. Dedola, P. Deiana, M. Subrizi (ENEA)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

INDICE

1.	Introduzione	3
2.	La depolverazione del syngas	4
2.1	La piattaforma pilota	4
2.2	Attività sperimentale	8
2.3	Risultati	13
3.	La desolforazione del syngas	17
3.1	Attività sperimentale	17
3.2	Set up sperimentale	18
3.3.	Risultati	23
4.	Conclusioni	27

1. INTRODUZIONE

Il presente Rapporto descrive parte delle attività di Ricerca di Sistema, dal titolo "Sperimentazione e ottimizzazione di impianti di gassificazione", svolte nell'ambito dell'Area Attività di ricerca 2.2 "Utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂".

In generale gli impianti di produzione di gas di sintesi da carbone sono dotati di diversi sistemi di pulizia del gas e di abbattimento delle emissioni. Infatti nel gas grezzo proveniente dai gassificatori sono presenti particelle sia solide che liquide costituite da acqua, tar, ceneri e carbone non reagito che vengono trascinate dal gas nel suo movimento. Risultano altresì presenti in concentrazione non trascurabile tutta una serie di composti dello zolfo tra cui H₂S e COS oltre ad altri inquinanti.

Particolare attenzione è rivolta ai composti solforati che devono essere rimossi in quanto risultano dannosi per i processi che si sviluppano a valle del gassificatore, quali il CO-shift per la produzione di idrogeno, o i processi di conversione del syngas in combustibili liquidi, in quanto essendo questi dei processi "catalitici", lo zolfo presente ha la capacità di mettere velocemente fuori uso i catalizzatori.

Le attività si sono svolte presso i laboratori dell'ENEA del C.R. Casaccia, e presso la Piattaforma Pilota della Società SOTACARBO (Carbonia).

Queste attività hanno riguardato la sperimentazione di alcuni sistemi di trattamento del syngas da carbone al fine di testarne l'efficacia. Più precisamente presso gli impianti della piattaforma sperimentale Enea/Sotacarbo sono state svolte delle analisi qualitative volte a caratterizzare l'efficacia dei sistemi di cleanup soprattutto per quanto riguarda la capacità di depurare il gas dalle polveri, mentre per quanto riguarda la rimozione dei composti dello zolfo le attività hanno riguardato lo studio della desolforazione del syngas ad alta temperatura attraverso l'utilizzo di sorbenti commerciali a base di ZnO.

In particolare le attività di monitoraggio del contenuto in polveri del syngas si sono svolte durante l'esercizio degli impianti presso le infrastrutture Sotacarbo mentre l'efficacia dei sistemi di rimozione dei composti dello zolfo, si sono svolti presso i laboratori dell'ENEA del C.R. Casaccia

2. LA DEPOLVERAZIONE DEL SYNGAS

Nell'ambito delle attività inerenti la sperimentazione sul campo e l'ottimizzazione degli impianti e sistemi di gassificazione del carbone si sono svolte presso la piattaforma pilota SOTACARBO attività di monitoraggio del contenuto in particolato nel syngas prodotto dal processo di gassificazione.

In particolare sono state svolte delle analisi qualitative volte a caratterizzare l'efficacia dei sistemi di clean up con misure della quantità di particolato presente nel gas, effettuate a monte e a valle dei componenti che adempiono alla funzione di pulizia del gas stesso. Uno dei metodi qualitativi per valutare la presenza di polveri e particelle sospese è quello di misurarne l'opacità. Pertanto lo strumento utilizzato nell'attività svolta per i rilievi dell'opacità del syngas e dei fumi di combustione è stato l'opacimetro che ha fornito una misura espressa tramite l'indice di Bacharach, dello "sporcamiento" del syngas (o del fumo) campionato. L'attività ha riguardato test effettuati durante il normale esercizio dell'impianto.

Inoltre, al fine di effettuare una misura quantitativa del contenuto in particolato e poter correlare tale informazione a quelle provenienti dall'utilizzo dell'opacimetro si è allestito un sistema di campionamento polveri operante in continuo costituito da un filtro e pompa di aspirazione ed una metodologia che fornisse informazioni ponderali sul contenuto in polveri del gas.

Tale attività ha permesso di fornire informazioni utili al funzionamento delle apparecchiature adibite al clean-up in differenti condizioni di esercizio.

2.1 LA PIATTAFORMA PILOTA

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

Tale impianto, oltre alla sezione di gassificazione, comprende due differenti linee di trattamento del syngas, dedicate una alla produzione di energia elettrica e una al trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno.

In particolare, con riferimento alla figura 1, il syngas proveniente dal gassificatore viene inviato a una unità compatta che è composta da tre differenti colonne: una torre di lavaggio (scrubber) per il raffreddamento del syngas e la prima rimozione di polveri e tar; un primo stadio di desolfurazione a freddo (necessario per il funzionamento con carboni ad alto tenore di zolfo), utilizzando una soluzione acquosa di soda; un precipitatore elettrostatico a umido (WESP) per la rimozione delle polveri e del tar residui.

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



Fig 1 - Schema di flusso semplificato dell'impianto pilota.

Una porzione del syngas prodotto, pari a circa 20-25 Nm³/h, può essere inviata, in alternativa, alla linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno. In tale linea il gas è riscaldato, fino a circa 350-400 °C, e inviato a un sistema di desolforazione a caldo, seguito da un sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO₂, seguito dall'unità di purificazione dell'idrogeno.

In particolare, l'unità di desolforazione a caldo comprende due reattori, in configurazione lead-leg, riempiti con un sorbente a base di ossido di zinco, che consentono una rimozione accurata dei composti dello zolfo presenti nel syngas. L'unità di CO-shift e assorbimento della CO₂ (quest'ultimo effettuato mediante una soluzione acquosa di monoetanolamina in un reattore a bolle) consente l'arricchimento in idrogeno del syngas, idrogeno che viene successivamente purificato in una unità PSA (pressure swing adsorption) fino a una purezza dell'ordine del 97%, come è risultato dalla prima campagna sperimentale sull'impianto.

Tale purezza, pur essendo significativamente inferiore all'attuale stato dell'arte della tecnologia PSA, è pienamente in linea con il possibile utilizzo dell'idrogeno prodotto per l'arricchimento del syngas da inviare al motore a combustione interna. La taglia della linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno, sebbene sia molto inferiore rispetto alle taglie degli impianti commerciali, è stata assunta in quanto garantisce un buon compromesso tra i ridotti costi di sperimentazione e l'accuratezza dei risultati, utilizzabili per un futuro scale-up dell'impianto.

Il gassificatore pilota della piattaforma Sotacarbo è un letto fisso up-draft di tecnologia Wellman-Galusha (opportunamente adattata alla taglia), progettato per operare con alimentazione ad aria e a pressione pressoché atmosferica. Il reattore è poi equipaggiato con una serie di apparecchiature

ausiliarie per lo svolgimento delle varie funzioni a supporto della gassificazione, quali la produzione e l'immissione degli agenti gassificanti, il caricamento del combustibile e lo scarico delle ceneri. La scelta di tale tecnologia deriva da un particolare interesse alla applicazione della tecnologia a impianti commerciali di piccola e media taglia.



Fig. 2: Parte inferiore del gassificatore pilota e dettaglio dei reattori a bolle.

Il reattore ha un diametro interno di 300 mm e un'altezza complessiva pari a 2000 mm, con un'altezza massima del letto di combustibile pari a circa 1300 mm (per un totale di circa 90 dm³). A differenza delle configurazioni convenzionali Wellman-Galusha, il gassificatore non è dotato né della camicia di raffreddamento (le pareti interne sono rivestite in materiale refrattario), né dell'agitatore interno, difficilmente realizzabili in un reattore di piccole dimensioni.

Pertanto il comportamento termodinamico dell'apparecchiatura risulta essere differente rispetto agli analoghi gassificatori di taglia commerciale. Il combustibile viene introdotto all'interno del gassificatore attraverso un unico condotto coassiale allo stesso reattore; il profilo termico è determinato mediante una termocoppia multipla dotata di 11 sensori distribuiti lungo tutta l'altezza del reattore, in prossimità dell'asse.

Il gassificatore pilota è dotato di una serie di apparecchiature ausiliarie per lo svolgimento delle varie funzioni necessarie all'esercizio dello stesso. Di seguito è presentata, in breve sintesi, una descrizione delle apparecchiature principali.

Il combustibile, fornito a bordo impianto in big bags da circa 1 m³, viene sollevato mediante un paranco fino al livello della tramoggia di caricamento e immesso nella stessa. Mediante una rotocella e una valvola a ghigliottina (tra le quali il combustibile viene inertizzato con una corrente di azoto) il combustibile viene dosato e immesso all'interno del reattore. La tramoggia di carico è

collegata a un sistema di aspirazione, al fine di ridurre le emissioni di polveri di carbone nel corso delle operazioni di caricamento.

Gli agenti gassificanti (aria e vapore) vengono prodotti rispettivamente mediante un compressore d'aria e un generatore di vapore (della potenzialità nominale di 100 kg/h) e miscelati, per mezzo di due valvole di regolazione, poco prima dell'immissione nella parte bassa del reattore. Per i test di gassificazione con ossigeno e anidride carbonica è stato dotato il sistema di un apposito miscelatore, che consente di regolare la composizione della miscela fino a una concentrazione massima di ossigeno del 25%. Lo scrubber e una torcia consentono infine la depurazione e la combustione del syngas prodotto



Fig. 3 - Sezione di clean up monitorata

Nel particolare le attività sperimentali oggetto del presente rapporto hanno visto il monitoraggio della sezione di clean up posizionata a valle del gassificatore e costituita da tre colonne con le seguenti funzionalità (Figura 3):

- uno scrubber, costituito da un tank pieno d'acqua, dove il syngas grezzo viene fatto gorgogliare al fine di raffreddarlo ed ottenere la saturazione;
- una torre di lavaggio che completa un primo abbattimento di ammoniacca, acido cloridico e delle varie condense una colonna a riempimento ove viene effettuata una prima desolforazione con il lavaggio in acqua e soda;
- un filtro elettrostatico a umido che completa il trattamento con l'abbattimento delle polveri fini relative a residui carboniosi e ceneri volanti (WESP).

La sezione impiantistica del clean up è illustrata in figura 3, in cui risultano visibili da sinistra verso destra le tre colonne del Wesp il desolforatore e lo scrubber.

2.2 ATTIVITÀ SPERIMENTALE

L'attività sperimentale si è sviluppata presso l'impianto sperimentale di produzione di gas di sintesi da carbone di SOTACARBO, presso i quali sono state effettuate le prove di cui al presente documento, come descritto al paragrafo precedente la piattaforma pilota è dotata di diversi sistemi di pulizia del gas e di abbattimento degli inquinanti.

Al fine di valutare e caratterizzare l'efficacia dei sistemi di clean up sono state svolte delle analisi qualitative e quantitative con misure dello sporco e del contenuto in particolato effettuate a all'ingresso e all'uscita dei componenti che adempiono alla funzione di pulire il gas.

Si sono quindi predisposti cinque punti di campionamento a monte e a valle delle apparecchiature da monitorare in modo da fornire informazioni utili al processo. Le cinque prese predisposte sono state: a valle del gassificatore, a monte del gorgogliatore, a valle dello scrubber, a valle della colonna di riempimento, a valle dell'elettrofiltro.

La figura 4 indica schematicamente i punti di campionamento allestiti, e la descrizione degli stessi.

Come noto nel gas grezzo sono presenti particelle sia solide che liquide costituite da acqua, tar, ceneri, carbone non reagito ed inoltre sono presenti tutta una serie di composti dello zolfo tra cui H₂S e COS oltre ad altri inquinanti. Le prove sono consistite nella cattura del materiale in sospensione in un determinato volume di syngas, è evidente che nel particolato trattenuto dai filtri impiegati, a seconda del punto di prelievo, troveremo tutti o parte dei componenti su menzionati.

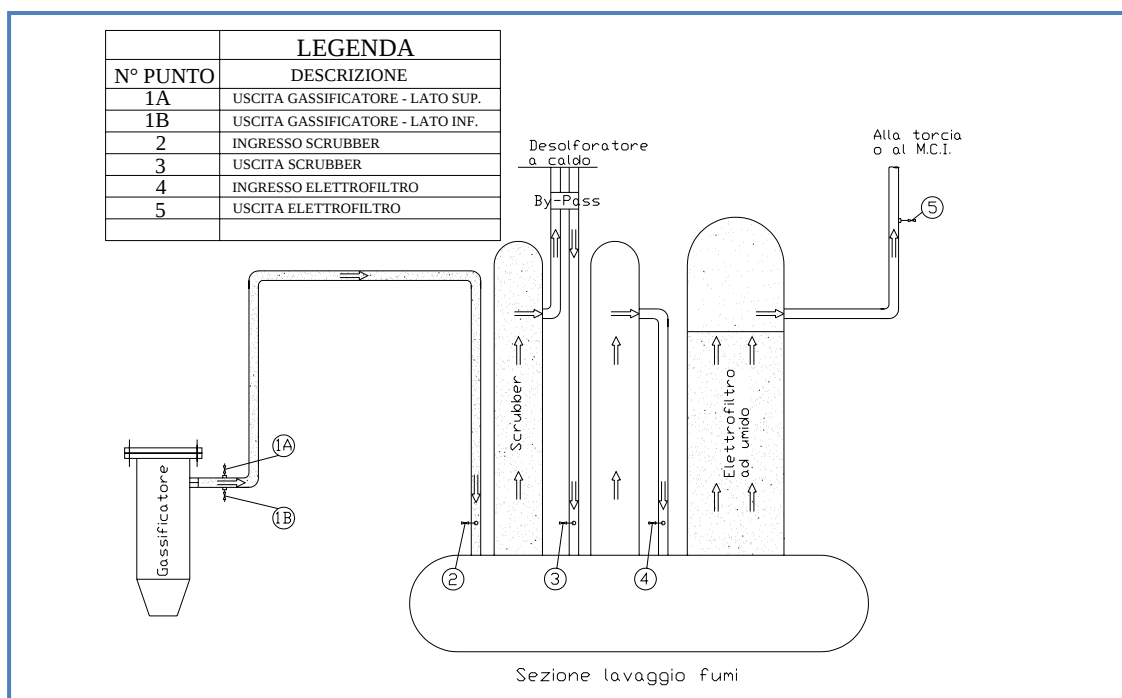


Fig. 4: - Schema impianto con indicazione dei punti di prelievo per l'analisi del syngas

Gli strumenti utilizzati per valutare la tipologia degli inquinanti presenti nel syngas e la loro concentrazione volumetrica, consistono in opacimetri portatili (fig. 5, automatico e manuale), ed in un sistema (figura 8) costituito da una pompa aspirante, un porta filtro e filtri di vario tipo (ditali in fibra di vetro, in fibra di quarzo e in fibra ceramica), tubi e manicotti per il prelievo del syngas nei punti di interesse, e la restituzione all'impianto per l'invio in torcia o all'utilizzatore.

L'opacimetro

L'opacimetro portatile è lo strumento standard normalmente utilizzato per i rilievi dell'opacità dei fumi di combustione (UNI10389) il quale fornisce una misura di "sporcamento" espressa tramite l'indice di Bacharach.



Fig. 5 - Opacimetro elettronico e manuale

L'opacimetro aspira un volume predefinito di fumo (normalmente il risultato di un processo di combustione), mediante una pompa manuale o automatica, il quale durante la fase di aspirazione costringe i fumi a passare attraverso un filtro costituito da una particolare carta di colore bianco.



Fig. 6- Utilizzo dell'opacimetro manuale

Il confronto fra il colore dell'impronta prodotta dai fumi che hanno attraversato il filtro di carta, con quelli di una apposita scala di gradazione del grigio che va da 0 a 9 (scala di Bacharach: 0 colore bianco, 9 nero, da 1 a 8 gradazione di grigio), permette di determinare l'indice di fumosità, e quindi di avere una indicazione se pure di massima, della quantità di polveri presenti nei fumi o

nel syngas. Per esempio nell'analisi dei fumi di un generatore di calore alimentato a gasolio, l'indice di Bacharach max ammesso è pari a 2, mentre nel caso di alimentazione a olio combustibile il valore max è pari a 6.



Fig 7 - Utilizzo dell'opacimetro automatico

Il rilevatore dell'indice di fumosità automatico utilizzato è del tipo con batteria ricaricabile e protocollo di collaudo. Nella pratica registra digitalmente l'indice di fumosità a uno spazio decimale con campionamento costante. La potente retroilluminazione a LED garantisce una buona leggibilità anche in presenza di scarsa illuminazione. Lo strumento si distingue per il menù intuitivo e l'impugnatura ergonomica a pistola con un'elevata precisione grazie al punto di misura riscaldato, escludendo quindi errori di misura dovuti alla condensa. L'interfaccia a infrarossi consente la comunicazione wireless con stampante IrDa, analizzatore di combustione e PC tascabile.

Campionamento quantitativo

L'altro sistema utilizzato, come già descritto in precedenza, costituito da una pompa aspirante, un porta filtro e filtri di vario tipo (ditali in fibra di vetro, in fibra di quarzo e in fibra ceramica), tubi e manicotti per il prelievo del syngas nei punti di interesse, e la restituzione all'impianto per l'invio in torcia o all'utilizzatore, ed il cui schema è riportato in fig 8, ha consentito di poter effettuare una misura quantitativa e qualitativa delle polveri presenti nel syngas prodotto.

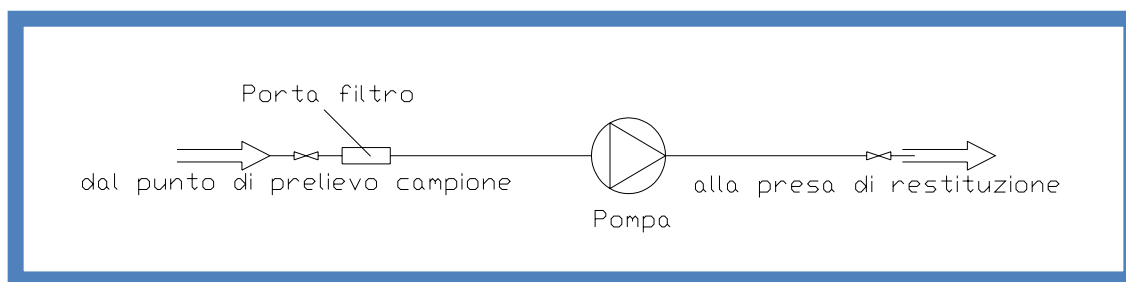


Fig 8 - Schema sistema per analisi qualitative



a



b



c



d

Fig 9 -Sistema di campionamento: pompa di aspirazione (a), filtro e porta filtro (b,c, d)

Infatti con l'utilizzo di filtri costituiti da ditali in fibra di vetro, è stato possibile determinare la quantità di polveri presenti in un metro cubo di syngas nel seguente modo: con un flussimetro è stata misurata la portata (in litri al minuto) della pompa alle condizioni di utilizzo, e si è verificato che questa fosse uguale al valore rilevabile dalle curve caratteristiche fornite dal costruttore (20 L/min). La differenza di peso così rilevata fornisce la quantità di particelle solide presenti in un metro cubo di syngas.



a



b

Fig 10 –Bilancia utilizzata per pesare i filtri: (a) prima della prova; (b) dopo la prova

Il filtro vergine (fig 10 a) viene numerato e pesato con una bilancia da laboratorio con precisione pari a 10^{-4} grammi; quindi si è posizionato il filtro nell'apposito portafiltro (fig 9c), si è collegato il sistema (tubi di prelievo in silicone, porta filtro, pompa e tubo di restituzione in silicone) alla presa del punto che si voleva indagare (fig 9b); aperte le valvole di prelievo e di restituzione, è stata avviata la pompa (fig 9a) per 50 minuti.

Fermata la pompa, chiuse le valvole e rimosso il portafiltro, presso il laboratorio si è provveduto ad essicare il filtro in stufa alla temperatura di 110° C per circa 2 ore, e infine si è ripeso il filtro (fig 10b) con la bilancia descritta in precedenza.

2.3 RISULTATI

L'attività di campionamento di tipo qualitativo e quantitativo è stata effettuata con il gassificatore esercito in diversi modi, sia in fase di gassificazione (con il syngas prodotto che alimenta il M.C.I. o che va direttamente in torcia), sia in fase di combustione, ottenendo valori di concentrazione delle polveri o indici di fumosità perfettamente in linea con i valori attesi e con il sistema di clean up monitorato in diverse condizioni di funzionamento.

Nelle immagini successive sono riportati alcuni risultati ottenuti con l'utilizzo dell'opacimetro automatico con il gassificatore esercito in produzione syngas (fig 11) ed esercito in "combustione completa" (fig 12).

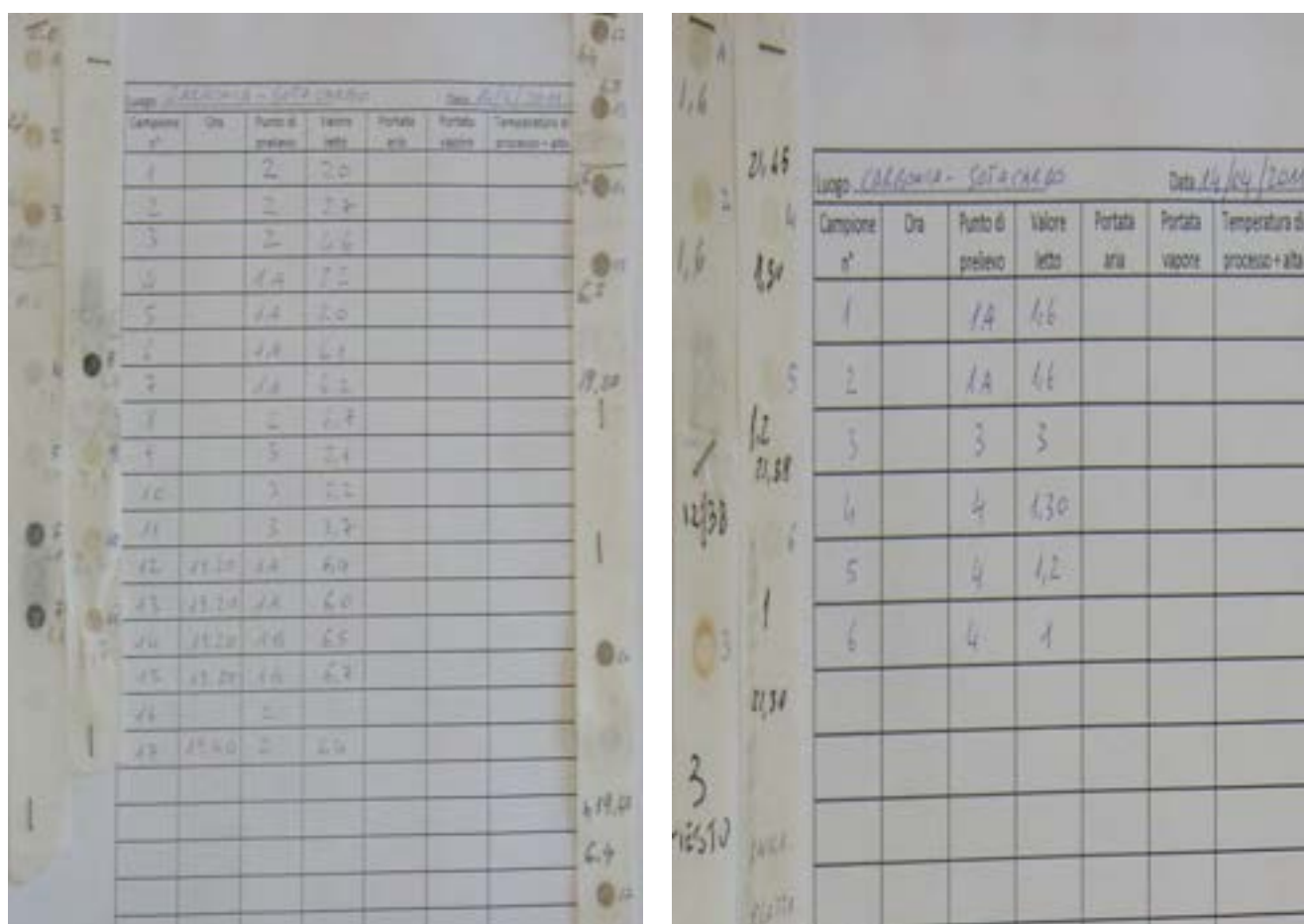


Fig 11 –Nastrini ottenuti con l'opacimetro automatico e relative tabelle dati/valori;
(impianto in assetto "gassificazione")

Dalla figura si può rilevare come i valori ottenuti come indice di Bacharach variano in un campo molto vasto, da un indice pari ad 1, ottenuto alla presa 4 (ingresso WESP), ad un valore pari ad 8 rilevato all'uscita del gassificatore (presa 1a) a seconda della modalità con cui viene esercito l'impianto.

Valori decisamente più bassi (indice variabili da 0 a 2) sono stati rilevati nella serie di prove effettuate in combustione che hanno però dato problemi di ripetibilità dovuti al bagnamento del nastro degli opacimetri. A titolo di esempio qualitativo si riportano le immagini dei campioni rilevati.



Fig 12 –Nastrini ottenuti con l’opacimetro automatico e relative tabelle dati/valori;
(impianto in assetto “combustione”)

In merito all’attività sperimentale di campionamento gravimetrico del particolato si riportano di seguito i risultati ottenuti.

Il campionamento è stato condotto in due condizioni operative differenti, una con le pompe di alimentazione dell’acqua allo scrubber in funzione ed una con le pompe di alimentazione dell’acqua ferme, ossia con e senza il lavaggio del syngas effettuato dallo scrubber. La procedura del campionamento si è sviluppata come descritto al paragrafo precedente.

In merito all’attività sperimentale di campionamento gravimetrico del particolato si riportano di seguito i risultati ottenuti su test eseguiti durante gli avviamenti dell’impianto.

nr.	peso		Posizione	peso	peso	
campione	iniziale	Scrubber	presa	finale	polveri	concentrazione
	gr			gr	gr	mg/Nm ³
1	2,3704	ON	4	2,3704	0	0
9	2,9636	OFF	1a	3,0609	0,0973	112,65
10	3,1735	OFF	1a	3,4389	0,2654	307,27
3	2,4199	OFF	2	2,5450	0,1251	191,01
12	3,0192	OFF	3	3,0915	0,0723	110,39
11	3,2364	OFF	4	3,2444	0,008	12,21

Tab. 1: misura del contenuto in polveri durante una prova sperimentale

I risultati ottenuti dall'attività di campionamento condotta in data 14/04/2011 durante l'avviamento dell'impianto in gassificazione sono riportati nella tabella seguente. I principali obiettivi della prova condotta sono stati quelli di valutare le prestazioni dell'elettrofiltro a umido con un syngas proveniente dal processo di gassificazione e continuare a testare il processo di gassificazione.

Analizzando i dati dell'attività di campionamento si può inizialmente dedurre che il particolato contenuto nel syngas presente in uscita dal gassificatore in concentrazioni di circa 300 mg/Nm³, viene per la maggior parte abbattuto nelle prime due colonne di trattamento (presa 4).

Nel caso in cui le pompe dello scrubber siano ferme possiamo rilevare che il contenuto di polveri va diminuendo linearmente dal punto di campionamento 1 (uscita gassificatore) al punto di campionamento 4 (ingresso WESP), come evidenziato dalla figura 13.

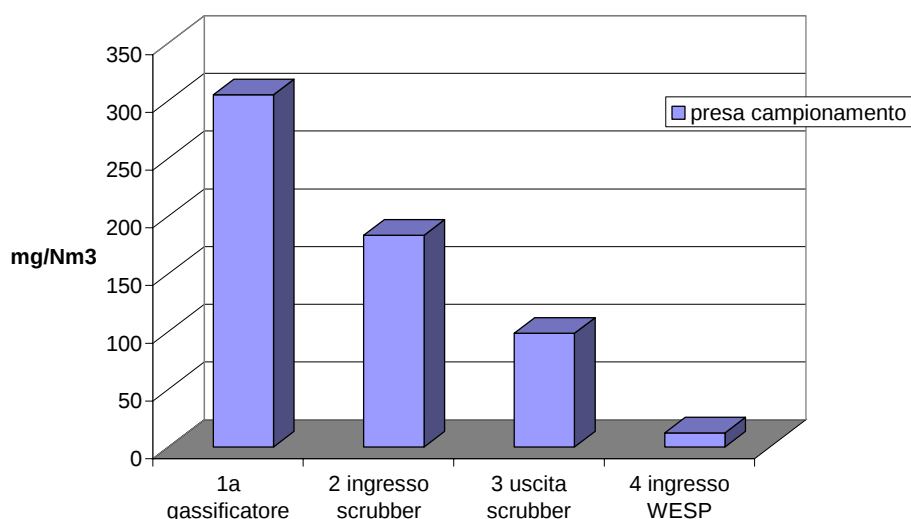


Fig 13: andamento del contenuto in particolato lungo la linea di clean-up

nr campione	posizione	mg/Nm ³	DATA	Tipologia di prova
1	4	0,00	14/04/11	GASS
2	1a	13,74	20/04/11	COMB
3	2	183,37	14/04/11	GASS
7	1a	96,77	26/05/11	GASS
9	1a	112,65	14/04/11	GASS
10	1a	305,19	14/04/11	GASS
11	4	12,21	14/04/11	GASS
12	3	98,63	14/04/11	GASS
1*	1a	22,63	20/04/11	COMB
2*	1a	29,13	20/04/11	COMB

Tab. 2: misura del contenuto in polveri durante gli avviamenti dell'impianto (*ditale ceramico)

Altri campionamenti si sono effettuati in differenti prove di avviamento dell'impianto a titolo di esempio si riporta in tabella i risultati di alcuni di questi.

Dalla tabella si nota come il contenuto in polveri campionato a valle del gassificatore risulti minore nel caso in cui l'impianto veniva esercito in combustione rispetto all'esercizio in gassificazione.

3. LA DESOLFORAZIONE DEL SYNGAS

La rimozione dei composti solforati contenuti nel syngas prodotto dal processo di gassificazione è una delle specifiche di processo che è necessario rispettare sia per adempiere ai limiti normativi nel caso di emissioni in atmosfera a seguito della conversione energetica del syngas, sia per adempiere a specifiche di processo nel caso si tratti il syngas con tecnologie catalitiche quali il processo di shift o la conversione in combustibili liquidi.

Le specifiche di purezza del syngas dipendono dalla tipologia di processo individuata e prevedono quindi scelte e individuazione di processi di clean up differenti a seconda della specifica da rispettare.

Di fatti ad esempio nel caso di produzione di combustibili liquidi attraverso il processo Fischer-Tropsch o di produzione del metanolo per evitare la disattivazione del catalizzatore il contenuto di H₂S nel syngas deve mantenersi al di sotto dei 1 ppm, nel caso di impianti IGCC i limiti sull'H₂S sono meno restrittivi ossia si devono rispettare valori intorno ai 20 ppm.

Vi sono più opzioni tecnologiche per abbattere il contenuto in H₂S quelli tradizionali che si basano sull'assorbimento o fisico o chimico tramite solventi quali il selexol o la MDEA e che richiedono basse temperature di esercizio e quello che si basa sull'adsorbimento su sorbenti solidi e che si sviluppa ad alta temperatura (HGCU Hot Gas Clean Up)

La desolforazione da alta temperatura è basata sull'adsorbimento dell'H₂S su ossidi metallici di origine alcalina e di transizione, capaci di rimuovere i solfuri fino a parti per milioni, e rigenerabili attraverso un'ossidazione con ossigeno o aria.

Gli impianti che si basano sul processo di adsorbimento su sorbenti solidi sono costituiti da due reattori in parallelo che lavorano uno in fase di adsorbimento e l'altro in fase di rigenerazione

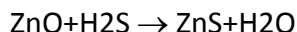
La presente attività sperimentale analizza il processo di cattura di una miscela di H₂S in azoto su sorbenti di natura commerciale a base di ZnO (Katalco 32-4)

La scelta dei sorbenti a base di ossidi di zinco proviene dalla proprietà che ha questo metallo di realizzare desolforazioni spinte dell'ordine dei ppm rispetto agli altri metalli quali il ferro o il manganese.

3.1 ATTIVITÀ SPERIMENTALE

L'attività sperimentale che si è sviluppata si è posta come obiettivo la sperimentazione su scala da laboratorio delle tecnologie di cattura a caldo dell'idrogeno solforato basate su sorbenti solidi a base di ZnO. A tale scopo si è realizzato un setup sperimentale con cui effettuare test di rimozione dell'H₂S su sorbenti di natura commerciale per andare a testare il loro funzionamento in differenti condizioni operative e i tempi di breakthrough.

La reazione di sulfidazione che si sviluppa nel reattore tra l'H₂S e ZnO è la seguente:



La reazione avviene nel range di temperature tra 300°C e 450°C mentre la rigenerazione avviene in atmosfera di aria diluita in azoto o in corrente di vapore e si sviluppa nel range di temperature di 500°C-600°C con la seguente reazione:



Data la forte esotermicità della fase di rigenerazione per evitare picchi di temperatura si opera normalmente con miscele con un contenuto di O₂ non superiore all'7-8 %. Risulta inoltre necessario controllare la temperatura sia per evitare i picchi che porterebbero al fenomeno di sinterizzazione del sorbente che per evitare la volatilizzazione e l'emissione di vapori di zinco.

Per la reazione di adsorbimento operare con temperature al disotto dei 300°C determina cinetiche troppo lente.

Tra le finalità dell'attività sperimentale vi è stato la valutazione della capacità del sorbente di catturare l'H₂S a differenti condizioni di temperatura la valutazione della vita del sorbente effettuando più cicli di adsorbimento e rigenerazione e il paragone di differenti tipologie di sorbenti.

3.2 SET UP SPERIMENTALE

Al fine di studiare il processo di rimozione dell'H₂S si è allestito un apparato sperimentale operante a pressione atmosferica costituito da un sistema di adduzione dei gas di reazione che vengono inviati ad un reattore tubolare in materiale ceramico allocato all'interno di un forno riscaldato e da un sistema di misura dei prodotti di reazione mediante strumentazione analitica.

Il forno tubolare è di fornitura Nabertherm ed è equipaggiato con un sistema automatico di controllo delle temperature che permette di realizzare programmi che effettuino rampe di temperatura ed isoterme inoltre attraverso la visione su pannello dei valori misurati da due termocoppie posizionate esternamente al forno tubolare è possibile seguire il valore della temperatura impostato nella prova sperimentale.

Il sistema può raggiungere un valore di temperatura massimo di circa 1000°C

Al fine di ottenere un'informazione più accurata dell'andamento della reazione si è inserita una termocoppia poco sopra il letto di sorbente che collegata ad un data logger ha permesso di seguire le variazioni di temperatura durante l'attività sperimentale.

I gas provenienti da bombola vengono inviati nel reattore attraverso due flussimetri e due valvole che vengono anche esse controllate dall'unità di controllo del forno e settate nell'impostazione del programma di temperatura.

¹ Fonte: Selective Removal of Hydrogen Sulfide from Gaseous Streams Using a Zinc-Based Sorbent Jose M. Sanchez, Esperanza Ruiz, and Jesu's Otero- Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 241-249



Fig. 14: Sistema di acquisizione della composizione del gas

Il gas prodotto dalla reazione viene quindi in parte inviato all'analitica per misurare attraverso l'andamento nel tempo dei composti prodotti l'andamento del processo. L'analitica è composta da un sistema modulare che preleva il campione di gas e lo invia previo raffreddamento ed eliminazione della parte condensata ad un sistema costituito da più moduli in grado di rilevare in continuo i seguenti composti: CO, CO₂, CH₄, H₂, O₂, H₂S. La figura 14 riporta il visore e il sistema di acquisizione modulare della composizione del syngas.

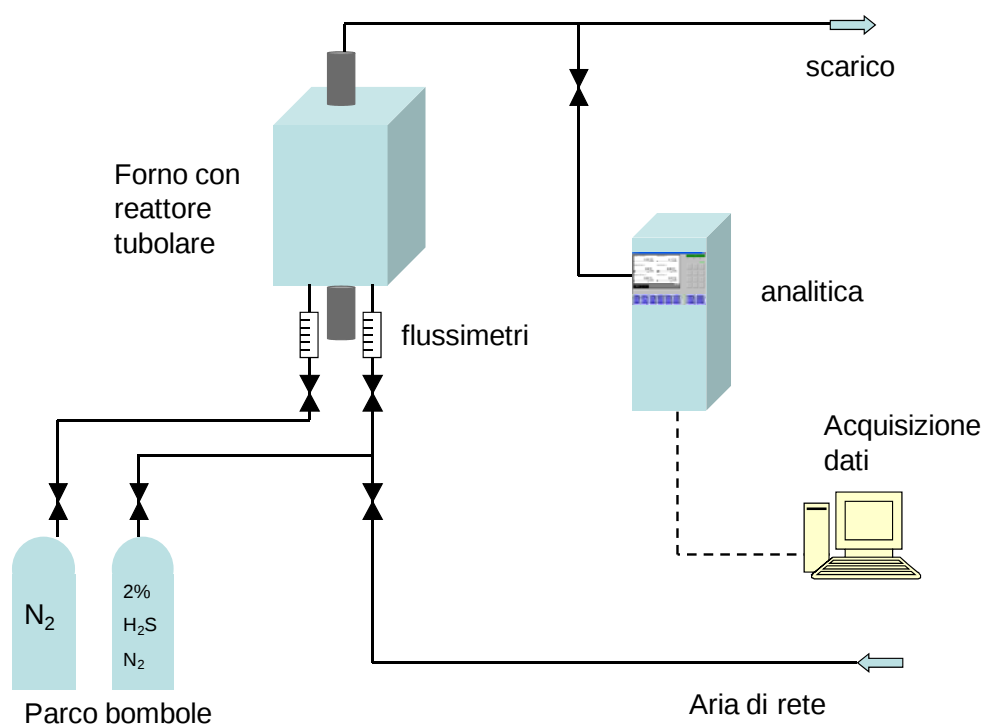


Fig. 15: Schema del set up sperimentale

Il lay out del sistema sperimentale allestito è riportato in figura 15

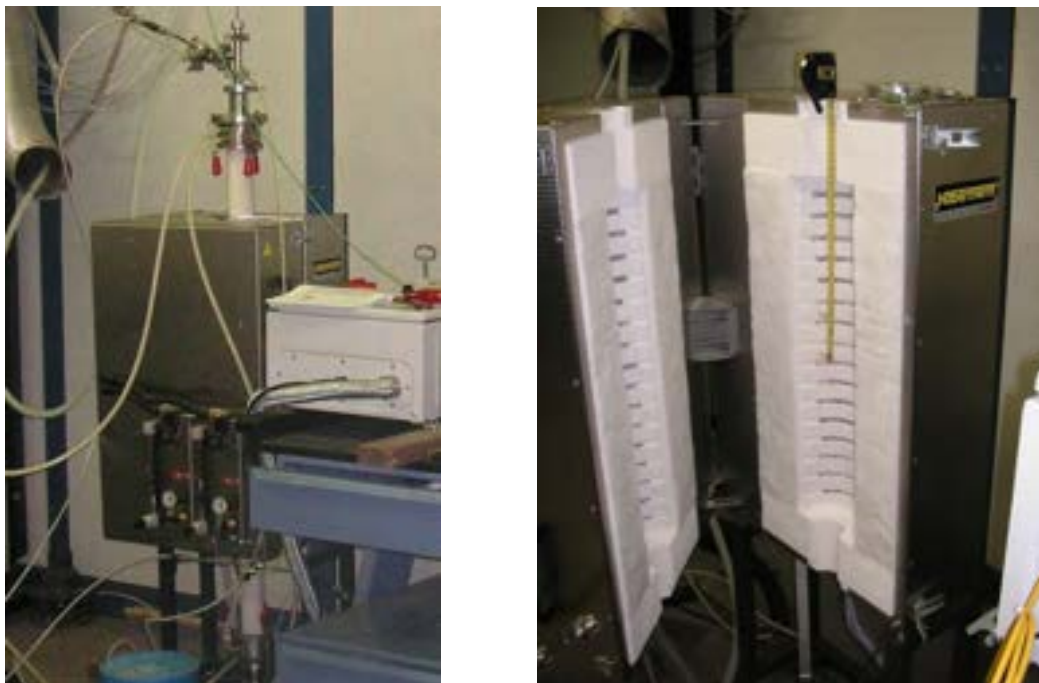


Fig. 16: Set up sperimentale forno, reattore tubolare ed interno del forno

Nella presente attività si è utilizzato un sorbente di natura commerciale KATALCO_{JM} 32-4 (Figura 17) della Johnson Matthey Catalyst, le proprietà del sorbente sono riportate nella tabella successiva.

Tipo catalizzatore	KATALCO _{JM} 32-4
composizione	ZnO
Forma	Granuli sferici
Diametro (mm)	2.8-4.75
Carico tipico (kg/m ³)	1140

Tab. 3 :Proprietà fisiche chimiche del sorbente KATALCO_{JM} 32-4²

La tabella 4 riporta l'analisi elementare del sorbente da cui risulta che oltre alla fase maggioritaria ZnO (97 % in peso) sono presenti piccole quantità di ossido di calcio, ossido di alluminio e di ossido

² Fonte: Johnson Matthey Catalysts

di ferro³. L'area superficiale specifica determinata applicando il metodo BET (SBET) e il volume poroso totale (Vp) hanno i seguenti valori²: SBET = 9 m²/g; Vp: 0.084 cm³/g.

Elemento	% in peso	% in atomi
O	24.68	56.68
Zn	73.42	41.27
Al	0.93	1.27
Ca	0.57	0.52
Fe	0.40	0.26
Totale	100	100

Tab. 4: analisi EDX del sorbente KATALCO_{JM} 32-4



Fig. 17: Sorbente KATALCO_{JM} 32-4

Al fine di verificare che il reattore non reagisse con la miscela reagente si è effettuata preliminarmente alla prova sperimentale una prova in bianco ossia si è inviato H₂S nelle medesime condizioni di temperatura della prova sperimentale (T=450°C).

Il letto del reattore viene riempito di materiale ceramico inerte al fine di costituire sia la base del letto di sorbente che da diffusore e moderatore termico del gas in ingresso.

Il processo di desolforazione è stato studiato alla temperatura di 450 °C e si è quindi impostato il seguente programma e metodologia di prova:

³ Fonte: "Sviluppo e caratterizzazione di sorbenti e catalizzatori da impiegare nei processi di trattamento del syngas proveniente dalla gassificazione del carbone" M. G. Cutrufello, E. Rombi, I. Ferino, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga- Rapporto Tecnico Report RSE/2009/186

- viene pesato il sorbente vergine ed inserito al disopra del letto di materiale inerte
- il reattore viene riscaldato con un flusso di aria di 300 NI/h dalla temperatura ambiente alla temperatura della prova (450°C)
- il reattore viene mantenuto in isoterma a T=450°C con un flusso di 250 NI/h di una miscela al 2 % di H₂S in N₂ per il tempo necessario alla saturazione del sorbente
- il reattore viene mantenuto con un flusso di azoto per il tempo necessario allo spegnimento

Per tutta la durata della prova si mantiene collegata l'analitica al fine di monitorare l'andamento del processo. L'attività sperimentale è stata condotta simulando il contenuto in H₂S di un syngas proveniente dalla gassificazione di un carbone di provenienza del Sulcis.

Nella figura successiva è riportata la rampa di temperatura impostata nell'attività sperimentale.

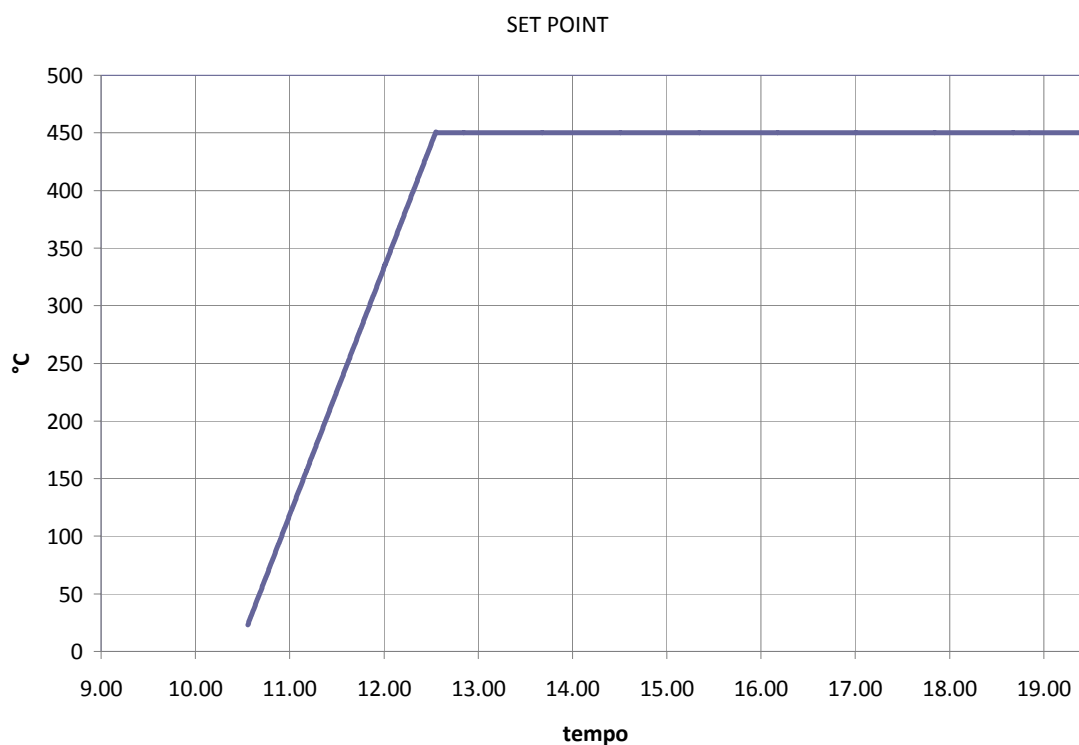


Fig. 18: Programma di temperatura impostato durante un test

3.3. RISULTATI

Le prove sperimentali per analizzare il processo di desolforazione su sorbenti a base di ZnO si sono svolte in condizioni isoterme alla temperatura di 400 °C e 450 °C con una corrente reagente costituita da una miscela al 2 % di H₂S in azoto.

Nel primo test effettuato si sono utilizzati 80 gr di sorbenti del tipo KATALCO_{JM} 32-4 inseriti nel reattore al di sopra di un letto di inerte per un'altezza del letto reagente di 4 cm. Si è quindi proceduto ad effettuare il test sperimentale seguendo la metodica di prova descritta al paragrafo precedente, mantenendo il reattore isoterma alla temperatura di 400 °C con un flusso di 250 NI/h di una miscela al 2 % di H₂S in azoto. La velocità spaziale è di 3468 h⁻¹.

Il sorbente ha reagito completamente con il gas in ingresso mantenendo la concentrazione in uscita nulla per 10 min in seguito si è manifestato il processo di saturazione ed il contenuto in H₂S misurato è andato con il tempo incrementando con un andamento a sigmoide. Tale andamento è tipico delle reazioni gas solido che manifestano velocità via via più lente a causa di una saturazione del letto di reazione. Le figure seguenti riportano l'andamento nel tempo della concentrazione di H₂S come % in volume all'uscita e l'andamento nel tempo del rapporto tra la concentrazione in ingresso e quella in uscita.

Il peso finale del campione è risultato 88,8 gr (Figura 19) con una conseguente saturazione del 95 % del sorbente.



Fig 19: Pesatura del campione di sorbente esausto

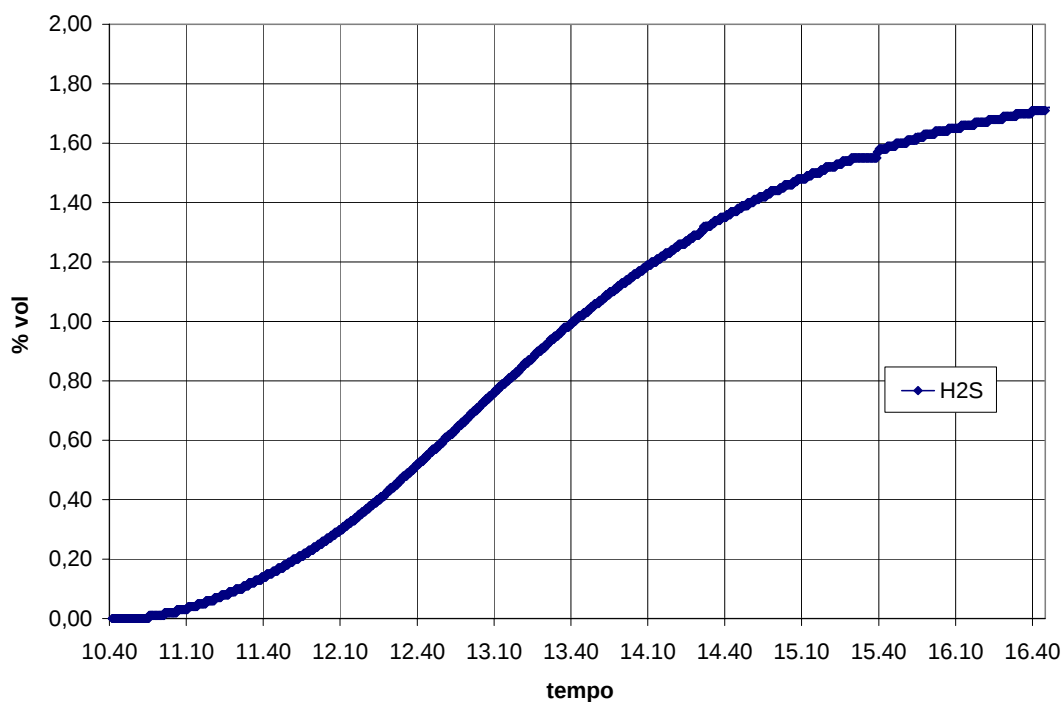


Fig. 20: andamento della % in volume di H₂S in uscita dal reattore durante la prova sperimentale di saturazione del sorbente del test I

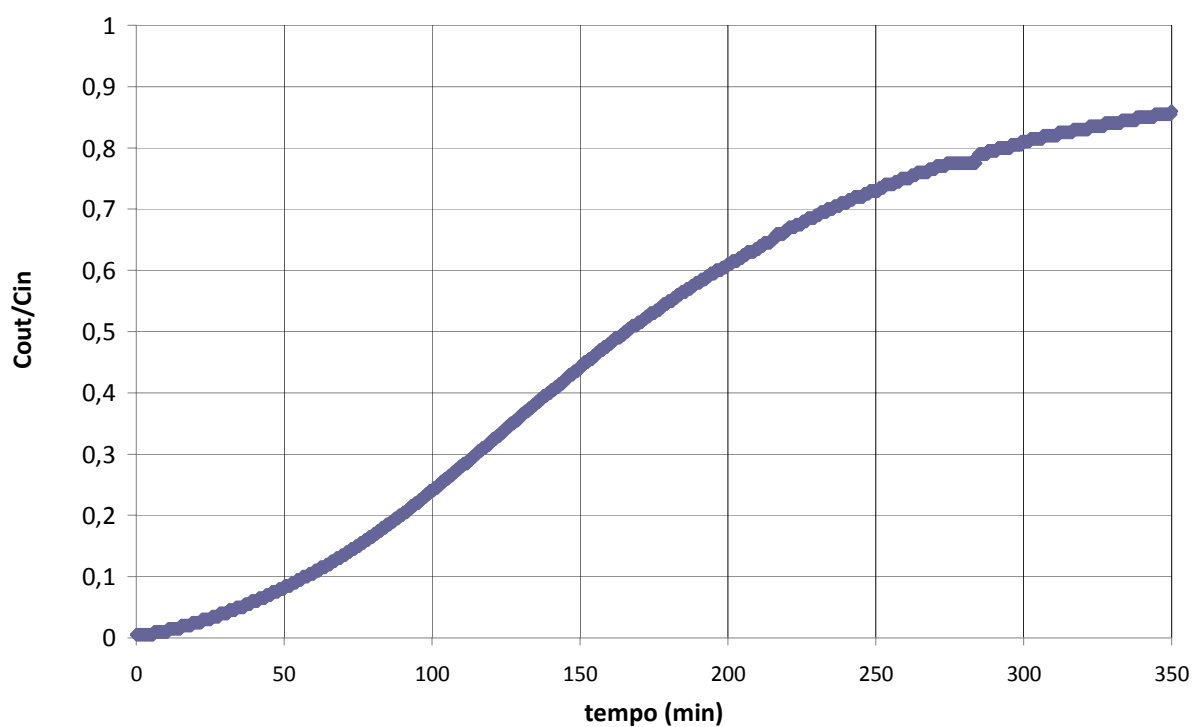


Fig. 21: curva di breakthrough del sorbente del test sperimentale del test I

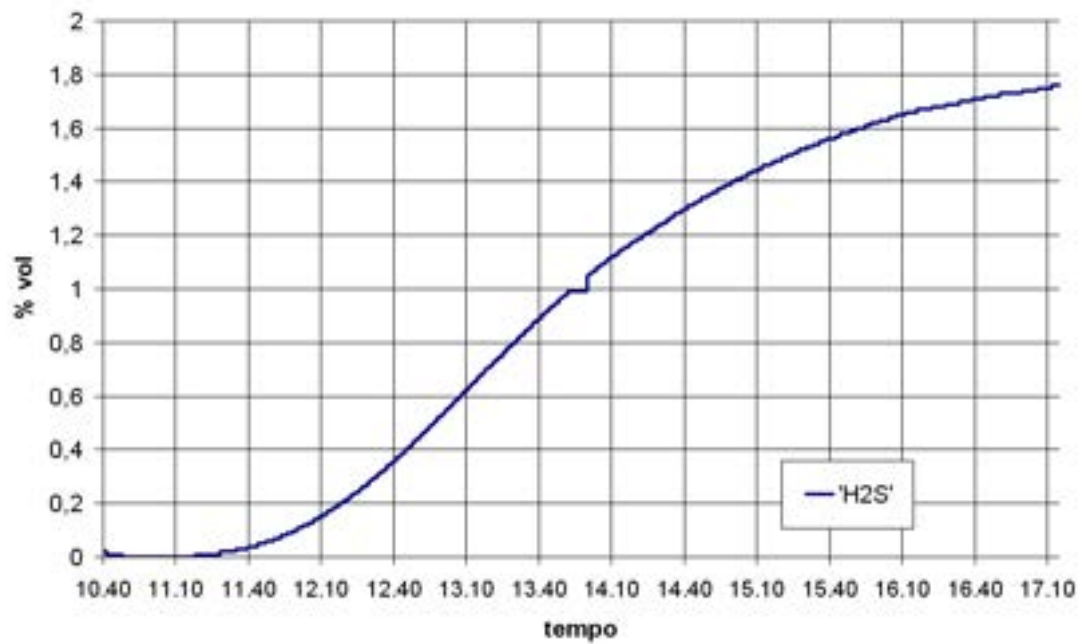


Fig. 22: % in volume di H₂S in uscita dal reattore durante una prova sperimentale di saturazione del sorbente del test II

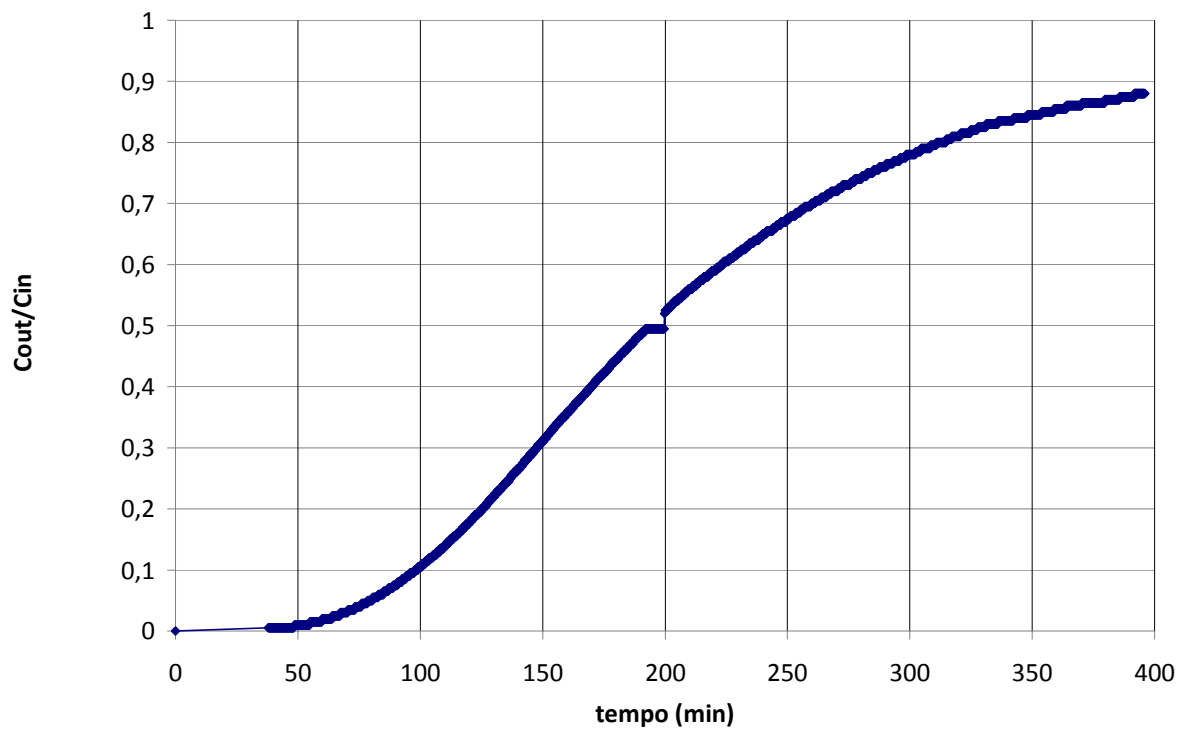


Fig. 23: curva di breakthrough del sorbente del test sperimentale del test II

Il secondo test ha visto l'utilizzo del medesimo sorbente nelle medesime condizioni mantenendo il forno in condizioni isoterme alla temperatura di 450 °C. La quantità di sorbente inserita è stata di 80 gr.

La figura 22 riporta l'andamento nel tempo della composizione come % in volume in H₂S all'uscita del reattore, si nota rispetto al precedente test sperimentale una fase iniziale di completa cattura molto più lunga. Questo fenomeno è da imputare alla temperatura del reattore più alta che determina cinetiche più veloci.

Le figure 21 e 23 riportano le curve di breakthrough per i due test sperimentali, ossia la variazione del rapporto concentrazione in uscita c_{out} su concentrazione in ingresso c_{in} .

4. CONCLUSIONI

In merito all'attività di cleaning del syngas ottenuto dalla gassificazione si sono svolte attività di monitoraggio del contenuto in polveri del syngas durante l'esercizio degli impianti presso le infrastrutture Sotacarbo ed ENEA al fine di raccogliere informazioni utili alla conduzione delle apparecchiature impiegate nel clean up del gas.

In generale gli impianti di produzione di gas di sintesi da carbone sono dotati di diversi sistemi di pulizia del gas e di un abbattimento delle emissioni. Infatti nel gas grezzo proveniente dal gassificatore vengono trascinate particelle sia solide che liquide costituite da acqua, tar, ceneri e carbone non reagito. Risultano altresì presenti in concentrazione non trascurabile tutta una serie di composti dello zolfo tra cui H₂S e COS oltre ad altri inquinanti.

In particolare i composti solforati devono essere rimossi in quanto risultano dannosi per i processi che si sviluppano a valle del gassificatore quali lo shift o i processi di conversione in combustibili liquidi in quanto essendo processi catalitici vengono avvelenati dai composti dello zolfo.

Per questo motivo gli impianti sono dotati di componenti e sistemi di clean up. Diventa infatti essenziale per il corretto funzionamento degli impianti stessi e per salvaguardare l'ambiente l'utilizzo di sistemi di pulizia ed abbattimento delle emissioni.

Le attività svolte hanno riguardato la sperimentazione di alcuni sistemi di trattamento del syngas da carbone. In particolare presso gli impianti della piattaforma sperimentale Enea/Sotacarbo sono state svolte delle analisi qualitative volte a caratterizzare l'efficacia dei sistemi di cleanup con misure dello sporco effettuate a monte e a valle dei componenti che adempiono alla funzione di pulire il gas. Uno dei metodi qualitativi per valutare la presenza di polveri e particelle sospese è quella di misurare l'opacità del gas. Pertanto lo strumento utilizzato nell'attività svolta per i rilievi dell'opacità del syngas e dei fumi di combustione è stato l'opacimetro che ha fornito una misura di "sporco" del syngas campionato espressa tramite l'indice di Bacharach. L'attività ha riguardato test effettuati durante il normale esercizio dell'impianto.

Al fine di effettuare una misura quantitativa del contenuto in particolato e poter correlare tale informazione a quelle provenienti dall'utilizzo dell'opacimetro si è allestito un sistema di campionamento polveri operante in continuo costituito da un filtro e pompa di aspirazione ed una metodologia che fornisse informazioni ponderali sul contenuto in polveri del gas.

Tale attività ha permesso di fornire informazioni utili al funzionamento delle apparecchiature adibite al clean-up in differenti condizioni di esercizio. Altre attività hanno riguardato lo studio della desolforazione del syngas attraverso l'utilizzo di sorbenti a base di ZnO.

A tale riguardo presso i laboratori ENEA avvalendosi della disponibilità di impianti, sezioni di prova e laboratori dotati di strumentazione e diagnostica avanzata e dell'esperienza del personale addetto si sono svolte sperimentazioni su reattoristica in media scala finalizzate a valutare e a caratterizzare il processo di desolforazione del syngas a caldo su sorbenti commerciali a base di ZnO. A tale scopo si è realizzato un setup sperimentale con cui si sono effettuati test di rimozione dell'H₂S su sorbenti di natura commerciale per andare a testare il loro funzionamento in differenti condizioni operative, ossia a differenti valori di temperatura, e i tempi di breakthrough.