



Ottimizzazione dell'impianto di recupero dei composti solforati da fumi di gassificazione/combustione

C. Frau, E. Loria; F. Poggi

SOTACARBO
SUSTAINABLE ENERGY
RESEARCH CENTRE



OTTIMIZZAZIONE DELL'IMPIANTO DI RECUPERO DEI COMPOSTI SOLFORATI DA FUMI DI COMBUSTIONE/GASSIFICAZIONE.

Caterina FRAU, Eusebio LORIA, Francesca POGGI

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Tema di Ricerca – PARTE A: Tecnologie impiantistiche Low-Carbon

Progetto A – Impianti ad emissione negativa: Gassificazione e co-gassificazione di biomasse per lo sviluppo di piccoli sistemi energetici e trattamento del syngas

Obiettivo a.2 - Recupero e Trattamento di gas e composti provenienti da processi di gassificazione e combustione

Task.2 – Ottimizzazione dell'impianto di recupero dei composti solforati da fumi di gassificazione/combustione.

Responsabile del Progetto: dott.ssa Franca Rita Picchia ENEA

Responsabile scientifico ENEA: ing. Paolo Deiana.

Responsabile scientifico SOTACARBO: ing. Enrico Maggio

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	6
2 BREVE DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO IOSTO	7
2.1 MODIFICHE E MIGLIORIE APPORTATE	11
2.1.1 Coibentazione dello stadio di interrefrigerazione del reattore	11
2.1.2 Soffiante	12
3 SISTEMI DI ANALISI GAS	13
3.1 MICRO-GASCROMATOGRAFO AGILENT 3000	13
3.2 SISTEMA DI CAMPIONAMENTO E ANALISI DEI GAS-ABB	15
3.3 SISTEMA DI CAMPIONAMENTO E ANALISI DEI GAS-SIEMENS	16
4 COSA È IL DESIGN OF EXPERIMENT (DOE)	18
5 MODELLO SEMPLIFICATO DELL'IMPIANTO	20
5.1 ANALISI DI LETTERATURA DELLA CINETICA DI REAZIONE DI OSSIDAZIONE SO ₂ A SO ₃	20
5.2 MODELLO PRELIMINARE DEL PROCESSO IN ASPEN HYSYS	21
5.2.1 Modello del reattore all' equilibrio	22
5.2.2 Modello del reattore- approccio cinetico	23
5.3 MODELLO TERMOFLUIDODINAMICO PSEUDO OMOGENEO DEL REATTORE E VALIDAZIONE CON MATLAB	25
5.4 MODELLO COLONNA DI ASSORBIMENTO	26
5.5 ANALISI DEI RISULTATI SPERIMENTALI SULLA TERMICA DI REAZIONE	27
5.5.1 Misure di concentrazione e temperatura del reattore catalitico	28
5.5.2 Misure di densità e pH nella colonna di assorbimento	29
5.6 FITTING DEI DATI (SPERIMENTALI VS. CALCOLATI)	31
6 APPLICAZIONE DEL DESIGN OF EXPERIMENT (DOE) AL REATTORE CATALITICO	32
6.1 IMPOSTAZIONE DELLA PROCEDURA DI DOE E PROGRAMMAZIONE DELLA NUOVA CAMPAGNA SPERIMENTALE	32
6.2 SEZIONE DI REAZIONE CATALITICA: ANALISI DEI DATI SPERIMENTALI E STIMA DELLA VELOCITÀ DI REAZIONE	33
6.2.1 Analisi dei test sperimentali per la stima della velocità di reazione	34
6.2.2 Stima sperimentale della velocità di reazione	36
6.2.2.1 Modelli proposti	37
6.2.2.2 Power-law Model	37
6.2.2.3 Modello Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson	38
6.2.2.4 Stima dei parametri cinetici	40
6.2.3 Validazione del modello del reattore e simulazione con Aspen Hysys	42
6.2.4 Condizioni ottimali all'interno del dominio di simulazione	43
7 OTTIMIZZAZIONE DELLE CAMPAGNE SPERIMENTALI FUTURE ATTRAVERSO IL MODEL -BASED DESIGN OF EXPERIMENT	45
8 ANALISI DINAMICA DELLA COLONNA DI ASSORBIMENTO	48
9 CONCLUSIONI	51
10 BIBLIOGRAFIA	52

Sommario

La tecnologia di ossi-combustione rappresenta un'opportunità per produrre energia elettrica con un sistema complessivamente a bassissimo impatto ambientale e a costi competitivi. Ad oggi allo stadio pilota-dimostrativo, è molto promettente su larga scala sia dal punto di vista dell'efficienza del processo di produzione che dal punto di vista ambientale. Al termine di un programma di ricerca conclusosi nel 2010 e a seguito uno studio di ingegneria per un impianto industriale da 350 MW elettrici netti, sono stati affidati alla Sotacarbo lo sviluppo della tecnologia per carboni di basso rango come il carbone Sulcis e il supporto alla disseminazione della tecnologia a livello mondiale. A tale scopo nel 2013, Sotacarbo ha avviato in collaborazione con ENEA e Itea (società italiana del gruppo Sofinter – Ansaldo Caldaie), un progetto per la realizzazione di un impianto pilota di ossi-combustione pressurizzata senza fiamma (di brevetto Itea) da 48 MW termici, che dovrà essere installato nel Sulcis e sperimentato in scala significativa per la prima volta a livello mondiale. Lo scopo del pilota di ossi-combustione da 48 MW termici è sperimentare carboni di basso rango, e in particolare carbone ad alto tenore di zolfo, ad una scala di potenza tale da permettere la progettazione di impianti industriali di grande taglia (10-20 volte più grandi) con fattori di rischio industriale accettabili.

In tale ambito, nel 2015 è stato installato, nell'area sperimentale situata presso il Centro Ricerche Sotacarbo, un impianto micro-pilota della capacità di 3 Nm³/h per la produzione di acido solforico di grado commerciale con recupero dello zolfo da fumi di un ossi-combustore flameless. L'impianto realizzato, ribattezzato **IOSTO (Innovative Oxyflue SO₂ Treatment and Oxidation)**, rappresenta un prototipo essendo il primo esempio di applicazione della tecnologia di produzione di acido solforico a correnti gassose di fumi di combustione ricche di CO₂ con basse concentrazioni di SO₂-SO₃. L'impianto consente la rimozione degli ossidi di zolfo dalla corrente di gas esausti in ingresso producendo una corrente liquida di acido solforico di grado commerciale. In questo modo vengono abbattuti i costi di smaltimento dei reflui prodotti dai tradizionali processi di desolforazione a freddo e nello stesso tempo la corrente gassosa di CO₂ concentrata in uscita dall'impianto può essere inviata tal quale allo stoccaggio.

Nella presente annualità, le attività sull'impianto IOSTO hanno riguardato essenzialmente:

- una fase sperimentale presso la piattaforma pilota del Centro Ricerche;
- una fase di sviluppo di un modello e simulazione del processo, svolta in collaborazione con il Dipartimento di Chimica, Materiali e Energia Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano. Il risultato del lavoro complessivo è stato oggetto di una tesi;
- una fase di up-grade dell'impianto, che ha previsto l'installazione di un nuovo sistema di analisi gas on-line dedicato.

L'analisi modellistica dettagliata e basata sui dati sperimentali raccolti (attività denominata in termini tecnici *model based design of experiment*) è stata necessaria vista la natura innovativa del processo, ed ha avuto un duplice scopo: fornire uno strumento valido per programmare la campagne sperimentali future in maniera ottimizzata e evidenziare i punti critici del processo così da effettuare delle modifiche all'impianto pilota al fine di migliorarne la performance e il funzionamento in vista dello studio di fattibilità tecnico-economica e dello scale-up su dimensioni industriali.

Il lavoro svolto ha consentito di indagare più a fondo, su scala micro-pilota, il processo realizzato su IOSTO sia sviluppando un modello teorico robusto e affidabile, implementato su software commerciali (come Aspen Hysys) o *in-house* di proprietà del Politecnico di Milano, sia individuando un insieme di dati di input ancora da sottoporre a indagine sperimentale e che saranno oggetto di test nella prossima annualità.

Inizialmente è stato proposto un modello cinetico semplificato, basato sulla letteratura scientifica, monodimensionale pseudo-omogeneo del reattore catalitico dell'impianto. Le simulazioni svolte con Aspen hanno mostrato che, nelle condizioni tipiche di funzionamento, il reattore opera in regime puramente chimico e non raggiunge l'equilibrio. La fase di validazione del modello con Aspen e Matlab allo scopo di fornire il miglior fitting dei dati sperimentali raccolti confrontando i dati reali con i dati calcolati, ha evidenziato la necessità di adottare un modello ad hoc per l'impianto.

E' stata, pertanto, definita una nuova espressione cinetica di tipo power-law che fornisce dati in linea con i risultati sperimentali. L'analisi del processo è stata poi approfondita utilizzando il nuovo modello sviluppato per applicare al reattore una tecnica di "model based-design of experiments" utile sia per definire il numero minimo di esperimenti in grado di coprire l'intero dominio operativo sia per identificare punti sperimentali aggiuntivi ottimali così da migliorare anche la stima dei parametri del modello cinetico. A valle dell'analisi svolta sul reattore, e' stato anche simulato dinamicamente il comportamento della colonna di assorbimento che ha consentito di valutare i tempi di produzione dell'acido solforico in funzione dei diversi gradi di conversione della SO₂.

1 Introduzione

Il Ministero dello Sviluppo Economico e l'ENEA hanno stipulato data 21 Aprile 2016 l'Accordo di Programma in base al quale è concesso il contributo finanziario per l'esecuzione delle linee di attività del Piano Triennale 2015-2017 della Ricerca e Sviluppo di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale.

Questo lavoro si inserisce negli studi svolti in seno all'Accordo di Collaborazione tra ENEA e Sotacarbo rivolto allo sviluppo di una ricerca dal titolo "PARTE A: Tecnologie per l'impiantistica energetica Low-Carbon" facente capo al piano annuale di realizzazione 2016 dell'Accordo di Programma MiSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico, ed in particolare agli ambiti attinenti il Tema di Ricerca "Tecnologie per l'impiantistica energetica Low-Carbon", Progetto A "Impianti ad emissione negativa: gassificazione e co-gassificazione di biomasse per lo sviluppo di piccoli sistemi energetici e trattamento del syngas", Obiettivo a.2 "Recupero e trattamento di gas e composti solforati provenienti da processi di gassificazione e combustione.

In quest'ambito è proseguita l'attività per quanto riguarda la sezione di conversione degli SOx e produzione di acido solforico. L'acido solforico è un prodotto commerciale dai molteplici impieghi ed è il prodotto chimico sintetizzato in maggiore quantità al mondo (200 Mt/y). Pertanto risulta auspicabile un sistema per la conversione degli ossidi di zolfo in acido solforico da abbinare all'impianto di ossi-combustione.

L'impianto pilota (denominato *IOSTO Innovative Oxyflue SO2 Treatment and Oxydation*) per la produzione di acido solforico commerciale dalla SO2 contenuta nei fumi di un ossicombustore flameless, è caratterizzato da una portata dei gas da trattare pari a 3 Nm³/h ed è composto da due unità ovvero la sezione di reazione costituita da un reattore catalitico (che lavora in continuo) e la sezione di assorbimento/produzione di acido solforico (che lavora in modalità semi-batch).

In collaborazione con il Politecnico di Milano - Dipartimento di Chimica, Materiali e Energia Chimica "Giulio Natta", è stato sviluppato un modello dell'impianto IOSTO implementato su Aspen Hysys e validato con i dati sperimentali raccolti. La messa a punto di un modello di simulazione è stata necessaria in quanto il processo è di natura innovativa riguardando l'abbattimento di piccole concentrazioni di SO2 (al massimo pari a 5% vol) in correnti gassose ricche in CO2 (fumi di ossi-combustione). Per la definizione e l'implementazione del modello è stata utilizzata una tecnica di analisi all'avanguardia di tipo statistico e denominata Design of Experiment che ha consentito da una parte di definire sperimentalmente i parametri del modello e dall'altra di individuare un nuovo set di esperimenti finalizzati al miglioramento del funzionamento dell'impianto pilota. L'attività si è articolata in diverse fasi:

- Una fase sperimentale di raccolta dati;
- Una fase teorica di sviluppo di un modello preliminare e semplificato del reattore catalitico;
- Una fase di ottimizzazione del modello attraverso il model-based design of experiment;
- Una fase di analisi e simulazione dinamica della sezione di assorbimento.

Nei paragrafi che seguono, dopo una breve descrizione dell'impianto suddetto, sono descritte nel dettaglio le attività svolte.

2 Breve descrizione dell'impianto IOSTO

Una descrizione dettagliata dell'impianto "as built" è presente nel report "Sperimentazione di una sezione di recupero di acido solforico da fumi di ossicombustione" (RdS/2015).

Di seguito si riporta a titolo esemplificativo una descrizione sintetica delle varie sezioni con indicazione delle condizioni operative dell'impianto previste da progetto.

L'impianto IOSTO è un impianto di desolforazione di fumi di combustione di scala micro-pilota e di taglia pari a 3 Nm³/h (Figura 2.1 e Figura 2). E' costituito da una sezione di reazione ad alta temperatura per la conversione dell'anidride solforosa in anidride solforica seguita da una sezione di assorbimento in H₂O dell'anidride solforica con produzione di acido solforico.



Figura 2.1. Vista frontale dell'impianto IOSTO.



Figura 2.2. Viste laterali dell'impianto IOSTO.

I fumi di combustione trattati dall'impianto rappresentano gli effluenti tipici prodotti da un ossi-combustore pressurizzato di tipo flameless ad alta efficienza alimentato con slurry di carbone di basso rango (carbone lignitico ad alto tenore di zolfo).

In condizioni di progetto, la corrente gassosa in arrivo dall'impianto di ossicombustione, (indicata con la sigla Exhausted gas, Tabella 2.1) ha le seguenti caratteristiche:

Tabella 2.1. Composizione gas esausti da ossicombustore.

"Fumi di combustione di ingresso reattore" Stream Exhausted gas	
Portata totale	4.5 kg/h (3 Nm3/h)
Temperatura	450°C
Pressione	0,2 barg
Composizione [%vol]	
Particolato	assente
Metalli pesanti e alcalini	assenti
NOx	assenti
CO2	56%
SO2	2
H2O	39
O2	3%

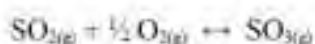
L'impianto può anche essere alimentato con una miscela di gas sintetici a temperatura ambiente e pressione atmosferica (indicata con la sigla Simulated gas, Tabella 2.2.2) la cui composizione, di seguito riportata, è analoga a quella dei gas esausti disidratati:

Tabella 2.2. Composizione gas sintetici disidratati.

"Fumi sintetici di ingresso reattore" Stream Simulated gas	
Portata totale	3,7 kg/h (3 Nm3/h)
Temperatura	25°C
Pressione	0,2 barg
Composizione [%vol]	
Particolato	assente
Metalli pesanti e alcalini	assenti
NOx	assenti
CO2	88%
SO2	3,15
N2	3,5
O2	4,75%

Il processo complessivo consta delle fasi seguenti:

- Disidratazione dei fumi di combustione (stream exhausted gas);
- Riscaldamento dei fumi disidratati in ingresso al reattore alla temperatura di 350°C (stream exhausted gas e simulated gas);
- Reazione catalitica (ossidazione da SO₂ a SO₃);



$$\Delta H^{\circ}_r = -198.3 \text{ KJ/mol}$$

- Assorbimento della SO₃ in H₂O per formare H₂SO₄.



L'ossidazione da SO_2 a SO_3 è una reazione esotermica catalitica da un catalizzatore in forma di sferette a base di Pt e supportato su allumina con temperatura di soglia $<300^\circ\text{C}$. La temperatura media della reazione è di circa 350°C .

Tra i due stadi catalitici è previsto un raffreddamento intermedio che può essere realizzato naturalmente (convezione naturale) o forzatamente (mediante installazione di aerotermini). La colonna di assorbimento in PVDF è esercita in modalità discontinua. In particolare all'inizio del ciclo di lavoro dell'impianto, il fondo-colonna viene riempito con acqua o una soluzione acida di H_2SO_4 diluita.

I fumi in uscita dal reattore preraffreddati attraversano la colonna in controcorrente con la soluzione acquosa, producendo l'acido solforico che viene continuamente ricircolato in testa alla colonna e raffreddato in uno scambiatore sulla linea di ricircolo. L'acido prodotto viene raccolto sul fondo della colonna a circa 40°C . I fumi ricchi di CO_2 vengono scaricati a circa 40°C dall'alto della colonna

La corrente gassosa e la corrente liquida escono dalla colonna a circa 40°C .

Teoricamente la conversione dell'anidride solforosa in acido solforico dovrebbe essere totale (efficienza teorica di conversione $\text{SO}_2\text{-SO}_3$ pari a 99.7 % mol) e la corrente gassosa in uscita dall'impianto avrebbe un contenuto di CO_2 idoneo per il confinamento diretto (pari al 97% vol). Tuttavia tali valori necessitano di validazione sperimentale in quanto ottenuti da dati termodinamici e cinetici riferiti a processi commerciali senza tener conto dell'effetto della pressione parziale della SO_2 (nel caso di correnti gassose diluite) e della presenza di reazioni parassite dovute alle alte concentrazioni di CO_2 .

Nella tabelle seguenti (Tabella 2.3 e **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**) si riporta la composizione (come da dati di progetto) della corrente di fumi in uscita dal reattore di ossidazione e in uscita dalla colonna di assorbimento.

Tabella 2.3. Composizione fumi uscita reattore.

Fumi di combustione uscita reattore	
Portata totale	3,7 kg/h (1,8 Nm ³ /h)
Temperatura	350
Pressione	0,2
Composizione [%vol]	
Particolato	assente
Metalli pesanti e alcalini	assenti
CO ₂	90%
SO ₂ -SO ₃	0,01 % -3,20 %
H ₂ O	3,54%
O ₂	3,22 %

Tabella 2.4. Composizione fumi uscita colonna.

Fumi uscita colonna ricchi in CO2	
Portata totale	3,4 kg/h 1,8 Nm3/h
Temperatura	40
Pressione	0,2 barg
Composizione [%vol]	
Particolato	assente
Metalli pesanti e alcalini	assenti
NOx	assenti
CO2	96%
SO2	0,01%
H2O	0
O2	3,48

2.1 *Modifiche e migliorie apportate*

Una analisi approfondita del processo è stata eseguita sia da un punto di vista sperimentale che teorica. L'analisi teorica è stata sviluppata a supporto dell'impianto e della programmazione ottimale delle sperimentazioni ed è avvenuta tramite l'ausilio di un modello del reattore sviluppato ad hoc.

In particolare l'analisi modellistica ha evidenziato alcune modifiche da apportare all'impianto, tra cui la coibentazione dello stadio di interrefrigerazione del reattore e l'isolamento dall'atmosfera del canale di aspirazione (inizialmente aperto) della soffiante.

2.1.1 *Coibentazione dello stadio di interrefrigerazione del reattore*

La coibentazione dell'interrefrigerazione (Figura 3.1) consente di limitare il raffreddamento intermedio per convezione naturale (realizzato con due tubi a contatto con l'atmosfera), che comporterebbe una diminuzione della temperatura di circa 100°C tra i due stadi inibendo così la cinetica di reazione. Il cappotto isolante è stato realizzato con lana di roccia e nastro di alluminio.



Figura 3.1. Coibentazione intercooler tra i due stadi del reattore.

2.1.2 Soffiante

La soffiante è un ventilatore centrifugo in materiale plastico (PE –PP) funzionante a numero di giri costante in aspirazione alla miscela gassosa e adatto a convogliare fumi e vapori corrosivi ad alto tasso di umidità con temperatura massima di 60°C. Da progetto il canale di aspirazione della soffiante è aperto e a contatto con l'atmosfera. Al fine di ridurre l'effetto di trascinamento del liquido dalla colonna di assorbimento, il canale di aspirazione è stato sigillato (Figura 3.2).



Figura 3.2. Sigillo canale di aspirazione.

3 Sistemi di analisi gas

In questo capitolo vengono descritti i sistemi di analisi gas attualmente utilizzati nella Piattaforma sperimentale. In particolare verrà descritto il sistema di campionamento e analisi (marchiato Siemens) dedicato per la misura della CO₂, O₂ e SO₂ con cui è stato equipaggiato l'impianto Iosto.

3.1 Micro-gascromatografo Agilent 3000

Il micro-gascromatografo Agilent 3000 è un gascromatografo a due canali analitici, costituito da micro-iniettore riscaldato dotato di controllo del volume, colonna analitica e colonna di riferimento capillari ad elevata efficienza, inserite in un comparto termostato a temperatura costante che può essere compresa tra 10° e 180° C, micro-rilevatore universale per il controllo e la programmazione elettronica della pressione in testa alla colonna, scheda elettronica di controllo ed acquisizione contenente le informazioni di configurazione del modulo specifico. La colonna analitica A è del tipo Molsieve MS5A (10 m, 0,32 mm) con iniettore BF; la colonna analitica B è del tipo Plot U (6 m, 0,32 mm). Sulla colonna analitica A è possibile separare, nell'ordine di uscita, i seguenti composti: idrogeno (H₂), ossigeno (O₂), azoto (N₂), metano (CH₄) e ossido di carbonio (CO). Sulla colonna analitica B si separano invece (sempre in ordine di uscita) anidride carbonica (CO₂), etano, idrogeno solforato (H₂S), solfuro di carbonile (COS) e propano. La colonna analitica A utilizza come gas carrier l'argon, mentre la colonna B utilizza elio. Il micro-GC è collocato su un carrello mobile in acciaio con copertura. Oltre al micro-GC nel carrello sono presenti un selettore di linea, un sistema di refrigerazione e il sistema di aspirazione del gas costituito a sua volta da una pompa, due rotametri, tubazioni in acciaio e le opportune elettrovalvole. Il selettore di linea permette, tramite un opportuno sistema di elettrovalvole, la gestione di sei posizioni (ingressi) da cui campionare il gas. Tramite il software si possono perciò creare delle sequenze analitiche in automatico che permettono di alternare le analisi. Lo strumento viene collegato per l'analisi del gas alle linee di campionamento gas ciascuna collegate ai vari punti di campionamento dislocati lungo l'impianto. Ciascun punto di campionamento è provvisto di filtri necessari per la rimozione di polveri e umidità, al fine di garantire l'adduzione di un gas perfettamente privo di impurità in vista della sua introduzione nelle colonne analitiche. Quando il gas campionato viene iniettato nelle colonne, è necessario un tempo di analisi di circa 120 secondi perché si abbia la separazione dei composti che lo costituiscono. Contemporaneamente avviene il nuovo campionamento: il gas viene aspirato e successivamente iniettato per la nuova analisi. In questo modo è possibile avere una lettura della composizione del gas ogni 2-3 minuti dalla presa selezionata.

Il sistema analitico (Figura) qui descritto è stato costantemente utilizzato nelle prove sperimentali condotte finora sulla piattaforma pilota del Centro Ricerche. Il sistema ha richiesto, in questi anni, diversi interventi migliorativi e di manutenzione al fine di garantire l'affidabilità delle prestazioni per le prove di impianto. Ad oggi, il sistema non è idoneo per la misura della concentrazione di SO₂.



Figura 4.1. Microgas cromatografo Agilent.

3.2 Sistema di campionamento e analisi dei gas-ABB

Il sistema di analisi gas installato nella piattaforma pilota Sotacarbo permette il campionamento e l'analisi immediata di 15 stream gassose ridotte. È costituito da un armadio carrellato mobile ABB, avente dimensioni 800 x 800 x 2000 mm, dotato di condizionatore e di segnalatore acustico luminoso per la segnalazione della presenza di gas esplosivo. In tale armadio sono installati sia un'unità di trattamento gas che gli analizzatori per la misura delle concentrazioni di sei gas, ovvero:

- CO, CO₂ e CH₄ tramite modulo URAS26 di tipo IR (raggi infrarossi), con i seguenti campi di misura: - CO₂: 0-25% in volume; - CH₄: 0-5% in volume; - CO: 0-30% in volume;
- H₂ tramite modulo CALDOS 25 a conducibilità termica, con campo di misura tra lo 0 e il 100% in volume;
- O₂ tramite modulo MAGNOS 206 di tipo paramagnetico, con campo di misura tra lo 0 e il 25% in volume;
- H₂S tramite modulo LIMAS 11 a raggi ultravioletti, con campo di misura tra lo 0 e il 2% in volume.

Il sistema non è equipaggiato di una unità per la misura della concentrazione di SO₂ e SO₃.

Il sistema di analisi (Figura) è completato da un sistema di acquisizione e registrazione dati. In particolare tutta la strumentazione di analisi è collegata ad un sistema di gestione della scansione dei punti di misura, ad un PLC per la gestione automatica delle sequenze di misura e ad un sistema per la gestione e archiviazione dati.



Figura 4.2. Sistema di analisi ABB.

3.3 Sistema di campionamento e analisi dei gas-Siemens

Il sistema di analisi gas Siemens di recente acquisizione, dedicato alle campagne sperimentali su Iosto, permette il campionamento e l'analisi delle specie chimiche CO₂, O₂ e SO₂ nei 4 stream gassosi provenienti dall'impianto: dall'ingresso del reattore, dall'uscita dal primo stadio catalitico, dall'uscita del secondo stadio catalitico e dalla linea di scarico dei gas trattati. È costituito da un armadio Siemens, avente dimensioni 600 L x 1600 H x 600 P mm, dotato di condizionatore. In tale armadio sono installati sia un'unità di trattamento gas che gli analizzatori per la misura delle concentrazioni ovvero:

- Un' analizzatore ULTRAMAT 23 costituito da una cella a raggi infrarossi per la misura di CO₂ (campo di misura 0-100 %vol) e la misura della SO₂ (campo di misura 0-5 %vol);
- Un analizzatore Oxymat 6E costituito da una cella paramagnetica per la misura di O₂ (0-25 % vol).

Il sistema è dotato di PLC di acquisizione dei segnali analogici (misure) e digitali (stati e allarmi) in grado di trasmettere le misure a un PC di gestione.

La sezione di trattamento gas è costituita da un gruppo refrigerante a compressore, un filtro centrale con cartuccia per la filtrazione del campione, una elettrovalvola in PVDF a tre vie per la selezione gas di misura o taratura, due elettrovalvole in AISI 316 a due vie per la commutazione dei gas di taratura, una pompa a membrana di aspirazione campione (portata 11 NI/min), due valvole a spillo in PVDF per la regolazione della portata agli analizzatori.

Il sistema di analisi (Figura) è collegato a 4 linee riscaldate in PTFE (diametro 8 x 6 mm), una per ogni punto di campionamento con sensori di temperatura Pt100 e coibentazione in gomma espansa al silicone e guaina esterna in poliammide. Il riscaldamento delle linee a valle dei punti di campionamento, ciascuno dotato di serpentina per il raffreddamento e un filtro antipolvere e antiumidità (Figura), è necessario per evitare fenomeni di condensazione lungo le linee durante il prelievo.



Figura 4.3. Quadro analizzatore Siemens.



Figura 4.4. Presa di campionamento (serpentina + filtro) e linea riscaldata.

4 Cosa è il Design of Experiment (DoE)

In molte aziende, i metodi statistici sono utilizzati al termine della fase di sperimentazione per riassumere i dati ed estrarre informazioni ulteriori. Questo è un modo plausibile di applicare tali metodi, ma un impiego ancor più valido consiste nell'adottare l'approccio statistico prima della fase di raccolta dati. Incorporando considerazioni statistiche nella progettazione degli esperimenti, si possono raggiungere i seguenti risultati:

- Riduzione dei tempi di sviluppo dei processi;
- Uso più efficiente delle risorse;
- Maggiore affidabilità dei processi.

Il Design of Experiments (**DOE**) è diventato una delle tecniche per la programmazione degli esperimenti più conosciute degli anni '90. Inventato nel 1920 da uno scienziato inglese, **R. A. Fisher**, come metodo per massimizzare le informazioni derivanti da dati sperimentali, tale metodo si è evoluto nei successivi 70 anni, ma molti sviluppi si sono rilevati eccessivamente complessi dal punto di vista matematico, e quindi esclusivo appannaggio di specialisti. La recente diffusione del DOE è associata agli studi di **Taguchi**, un ingegnere giapponese che si focalizzò sull'uso pratico anziché sulla teoria matematica di questa tecnica.

Considerare la sperimentazione come una mera fase di prova volta a verificare se l'implementazione pratica di un nuovo processo e/o prodotto risponde effettivamente agli obiettivi fissati in fase di progettazione, può essere riduttivo. La sperimentazione infatti può apportare valore aggiunto se pensata non solo come conferma di quanto previsto ma anche come potenziale fonte di opportunità di miglioramento non intuibili a priori.

Il metodo di sperimentazione tradizionale si basa sul seguente loop:

- Sviluppo di un'ipotesi teorica;
- Effettuazione di una prova volta a verificare tale ipotesi;
- Analisi dei risultati;
- Individuazione delle correzioni;
- Effettuazione di ulteriori prove.

Il ciclo si conclude con il raggiungimento di un risultato ritenuto adeguato. Se le informazioni teoriche possedute sono stabili e complete, l'approccio è rapido e soddisfacente. Spesso però nell'ambiente industriale la complessità dei fenomeni impedisce il pieno controllo dei fattori sotto indagine e una conoscenza teorica completa: ciò significa che non sempre è nota a priori la relazione di causa-effetto tra i fattori che influiscono sul processo in esame e le variabili da ottimizzare (es. consumo di risorse).

Il metodo DOE invece consta di due fasi principali:

- fase di screening: identificazione dei fattori significativi e loro correlazione;
- fase di ottimizzazione: identificazione della risposta.

A questo punto si è in grado di estrapolare una formulazione matematica (modello) della risposta del sistema in funzione delle variabili al fine di individuare la condizione di ottimo e valutarne la stabilità. Occorre effettuare una serie di prove sistematiche per individuare i fattori significativi e la correlazione tra questi. Si procede nel modo seguente:

- Identificare la risposta che qualifica il processo (attraverso un modello preliminare);
- Identificare i fattori che potrebbero influire sulla risposta;
- Per ogni fattore stimare il campo di variabilità ragionevole in relazione al processo di interesse (individuando un valore alto e un valore basso per ogni fattore);
- Predisporre il piano di prova;
- Eseguire le prove;
- Analizzare i risultati per valutare quali siano i fattori che, singolarmente, influenzano il processo.

Nel caso in esame relativo all'impianto IOSTO, il DoE è stato utilizzato per la definizione ottimale delle campagne, la definizione di un modello da integrare con Aspen e la risoluzione di alcuni problemi impiantistici messi in luce dalla simulazione. L'applicazione della procedura si è suddivisa in tre fasi principali:

- Selezione di punti sperimentali in modo da coprire al meglio il campo di variabilità sperimentale;
- Selezione di punti sperimentali in modo da stimare sperimentalmente i parametri del modello;
- Selezione di punti in modo da discriminare tra modelli alternativi

5 Modello semplificato dell'impianto

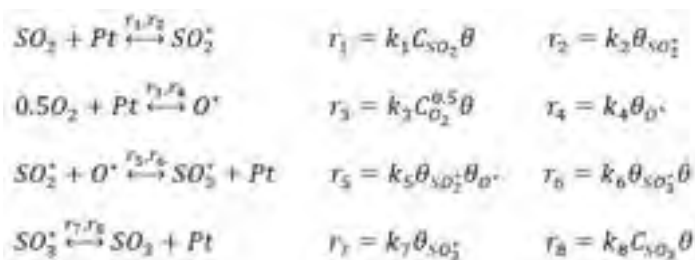
In questo paragrafo viene riportato lo studio preliminare per lo sviluppo del modello dell'impianto losto; in particolare per la stima dell'espressione della velocità di reazione e la simulazione con Aspen dell'impianto. Nonostante il processo abbia una natura innovativa, è stata svolta una analisi di letteratura, in particolare relativa alle tecnologie convenzionali di produzione dell'acido solforico, per ricavare indicazioni generali sui catalizzatori utilizzati. E' risultata evidente la differenza tra il processo industriale e il processo innovativo così come i problemi relativi al passaggio dai dati teorici e ideali ai dati sperimentali. Il confronto tra le previsioni del modello e i dati sperimentali ha messo in luce la necessità di una programmazione adeguata degli esperimenti futuri.

5.1 Analisi di letteratura della cinetica di reazione di ossidazione SO₂ a SO₃

Il platino è un metallo nobile e, nei confronti della reazione di ossidazione di SO₂ a SO₃, presenta la più bassa energia di attivazione rispetto agli altri metalli di transizione. La reazione avviene a temperatura superiori ai 300 °C per il platino e 400°C per i catalizzatori commerciali a base di V₂O₅.

Non è stato semplice reperire dalla letteratura studi recenti sulla cinetica e quindi una espressione matematica per la velocità di reazione con l'utilizzo del catalizzatore a base di platino, in quanto il platino è stato completamente sostituito dal V₂O₅ già dal 1930. La ragione principale è legata ad aspetti economici in quanto il platino Pt è più costoso del V₂O₅ e, anche se più attivo nei confronti della reazione di ossidazione della SO₂, ha una tendenza maggiore alla disattivazione (B. Davidson, 1964).

Uno studio recente (T. Hamzehlouyan et al., 2014 , J. Dawody et al., 2007) riporta un'espressione della velocità di reazione dell'ossidazione della SO₂ a SO₃ su platino ottenuta da dati sperimentali e basata sul meccanismo di Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). Il meccanismo di reazione dettagliato è il seguente:



In questo approccio la velocità globale di reazione è espressa come somma di singoli stadi reversibili che includono l'adsorbimento e il desorbimento di reagenti e prodotti e la reazione sulla superficie del catalizzatore (θ indica la frazione di siti attivi, liberi o occupati)

La costante cinetica di ciascuno stadio è esprimibile in accordo alla legge di Arrhenius:

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right)$$

Essendo:

- A_i il fattore pre-esponenziale della i-sima reazione;
- E_{ai} l'energia di attivazione della i-sima reazione,
- R la costante universale dei gas;
- T la temperatura.

In Tabella 4 sono riportati i parametri della costante cinetica desunti dalla letteratura e utilizzati per la definizione del modello preliminare (Dawody et al., 2007 et al.)

Tabella 4.1. Parametri cinetici della reazione catalitica di ossidazione della SO₂ in SO₃ su Pt.

Parameter	Value	Parameter	Value
A ₁ [mol ³ /mol/s]	4.8e+7	E ₁ [kJ/mol]	7
A ₂ [1/s]	1e+15	E ₂ [kJ/mol]	150
A ₃ [mol ³ /mol/s]	8.44e+5	E ₃ [kJ/mol]	10.40
A ₄ [1/s]	9.97e+14	E ₄ [kJ/mol]	189.40
A ₅ [1/s]	6.4e+14	E ₅ [kJ/mol]	179
A ₆ [1/s]	6.2e+15	E ₆ [kJ/mol]	182
A ₇ [1/s]	1e+15	E ₇ [kJ/mol]	140
A ₈ [mol ³ /mol/s]	4.7e+7	E ₈ [kJ/mol]	4

A partire dal meccanismo proposto, è stato individuato lo stadio controllante (*RDS* Rate Determining Step) dello schema cinetico, ossia la reazione cineticamente più lenta. In accordo con la letteratura già citata, lo stadio controllante risulta la reazione di ossidazione superficiale e la velocità globale è pari alla velocità (netta) dello stadio controllante ossia:

$$r = r_5 - r_6 = k_5 \theta_{SO_2} \theta_{O^*} - k_6 \theta_{SO_3} \theta$$

Esplicitando la reazione globale tenendo conto che:

- tutte le altre reazioni si considerano all'equilibrio chimico (ossia la reazione diretta e inversa hanno la stessa velocità);
- la somma dei siti attivi è pari a 1 $\theta_{SO_2} + \theta_{O^*} + \theta_{SO_3} + \theta = 1$

si ottiene la seguente espressione della velocità di reazione globale funzione solo di variabili misurabili

$$r = \frac{\left(\frac{k_1 k_5}{k_2} \sqrt{\frac{k_3}{k_4}} C_{SO_2} C_{O_2}^{0.5} - \frac{k_6 k_8}{k_7} C_{SO_3} \right)}{\left(\frac{k_1}{k_2} C_{SO_2} + \sqrt{\frac{k_3}{k_4}} C_{O_2}^{0.5} + \frac{k_8}{k_7} C_{SO_3} + 1 \right)^2}$$

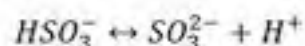
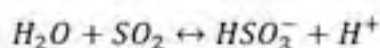
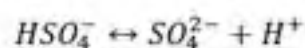
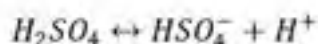
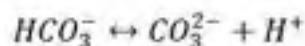
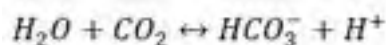
L'espressione così ottenuta a partire dalla letteratura, non è del tutto applicabile all'impianto IOSTO, ma può essere considerata una base di partenza per la simulazione del processo. Una intensiva campagna sperimentale è necessaria per una stima più rigorosa.

5.2 Modello preliminare del processo in Aspen Hysys

Per l'analisi preliminare del processo, il modello dell'impianto IOSTO è stato suddiviso nelle sue due parti, ossia il reattore catalitico e la colonna di assorbimento. Questo è stato necessario poichè il processo di assorbimento è discontinuo e tempovariante (batch) mentre il processo catalitico è continuo e stazionario.

A partire dalla velocità di reazione, è stato possibile, in prima di approssimazione, simulare il comportamento del reattore catalitico con il software di simulazione commerciale Aspen Hysys. Per quanto riguarda la colonna di assorbimento, la presenza di ioni in fase liquida determina un comportamento termodinamico non ideale della soluzione acquosa. La non idealità è stata considerata

in Aspen utilizzando il metodo *Electrolyte-NRTL activity coefficient model* e facendo riferimento per il calcolo delle proprietà della fase liquida alla libreria ELECNRTL (S. T. Sultana.,2011). La colonna è stata simulata come un sistema elettrolitico costituito da ioni disciolti in un solvente liquido e imponendo che la velocità di dissociazione ionica sia tale da considerare le reazioni di assorbimento di SO₃ in H₂O/H₂SO₄ in equilibrio chimico. Lo schema cinetico della colonna reattiva è riportato di seguito.



5.2.1 Modello del reattore all'equilibrio

Industrialmente la reazione di ossidazione catalitica della SO₂ in SO₃ avviene in un reattore adiabatico multi-stadio con raffreddamento intermedio essendo la reazione esotermica e, pertanto, limitata termodinamicamente.

Una campagna sperimentale (i cui risultati sono riportati nel paragrafo 5.5 a seguire) ha avuto luogo prima della modifica sul sistema di interrefrigerazione, al fine di studiare l'andamento termico nella sezione, con temperature operative sul primo stadio di reazione pari a 350°C. Analizzando i dati sperimentali delle temperature nel reattore catalitico a doppio stadio, è emerso che:

- nel primo stadio, l'apporto termico della reazione era quasi nullo;
- nel sistema di raffreddamento intermedio, la temperatura del flusso gassoso si abbassava notevolmente;
- nel secondo stadio il gas presentava una temperatura talmente bassa da presumere nullo lo stato di avanzamento della reazione.

Sulla base di quanto sopra, la sezione di interrefrigerazione è stata eliminata (per coibentazione) e, a valle di questa modifica, l'intera sezione è meglio rappresentabile come un reattore a T costante ad unico stadio.

In questo caso la massima conversione idealmente raggiungibile è quella di equilibrio termodinamico, studiabile in funzione della temperatura operativa. Da letteratura, nel range di temperature esaminato (300-500°C) la conversione all'equilibrio con catalizzatore al Pt è molto alta, maggiore del 90 %, raggiungendo valori pari a 99.78% per 350 °C (Figura).

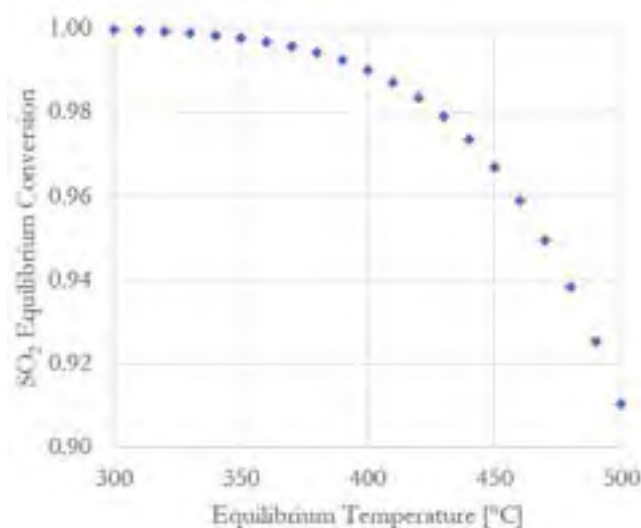


Figura 5.1. Conversione all'equilibrio della SO₂ a differenti temperature (simulated gas).

5.2.2 Modello del reattore- approccio cinetico

L'analisi cinetica del reattore è necessaria per capire se la condizione migliore calcolata imponendo l'equilibrio termodinamico è raggiungibile.

L'equazione cinetica globale utilizzata a tale scopo è quella riportata nella sezione precedente 5.1 (meccanismo LHHW) ed è stata implementata, nell'ipotesi di reazioni in fase omogenea, con il modello fluidodinamico PFR (Plug Flow Reactor) disponibile su Aspen Hysys.

Il lay out dell'impianto simulato con Aspen è riportato di seguito (Figura):

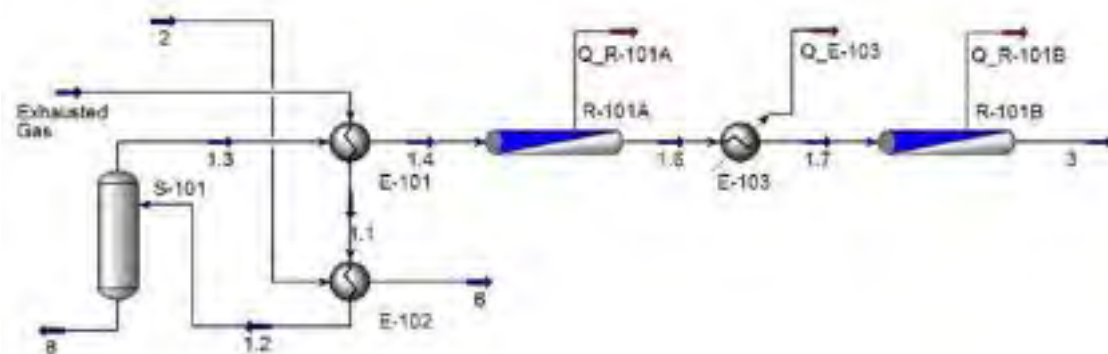


Figura 5.2. Simulazione del reattore catalitico di Iosto in Aspen Hysys: approccio cinetico.

Posto nullo il raffreddamento intermedio (considerando il reattore come un unico stadio di lunghezza pari alla somma dei due stadi reali), sono stati confrontati due casi:

- reattore isotermo alla temperatura di progetto di 350°C;
- reattore adiabatico con temperatura di ingresso 350°C.

Sono stati determinati il profilo di temperatura e di portate della SO₂ lungo il reattore (Figura).

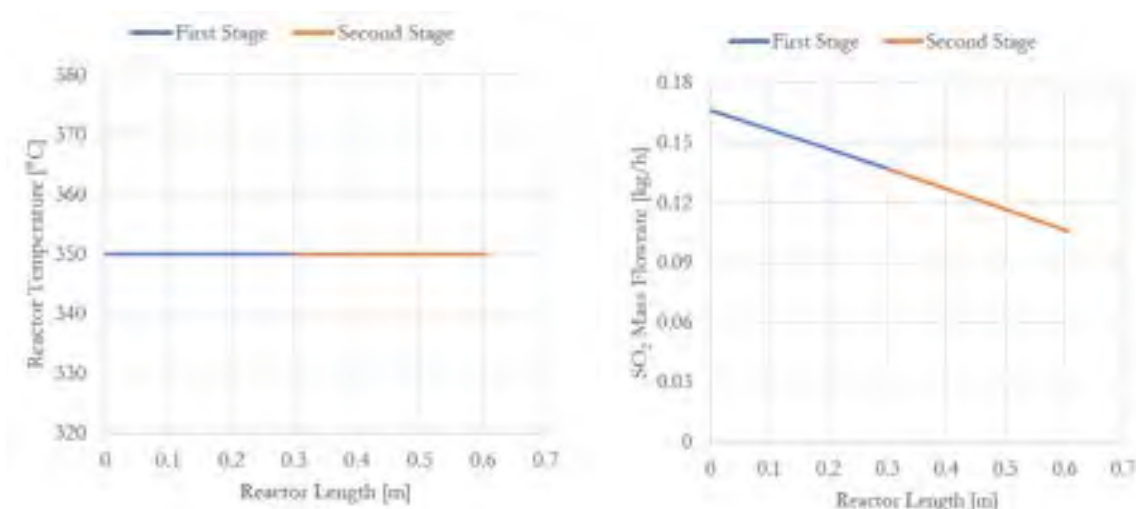


Figura 5.3. Profilo di temperatura e portata di SO₂ lungo il reattore PFR (caso isoterma).

Dal modello risulta che il consumo di SO₂, nel caso isoterma, non è elevato e la conversione finale è pari al 36.55 % e si discosta di molto da quella di equilibrio.

Nel caso di reattore adiabatico (vedi Figura 5.4), i valori di conversione raggiunti sono simili a quelli di equilibrio: alla temperatura di 411.7 °C la conversione è pari a 99% contro il 98.8% relativa alle condizioni di equilibrio.

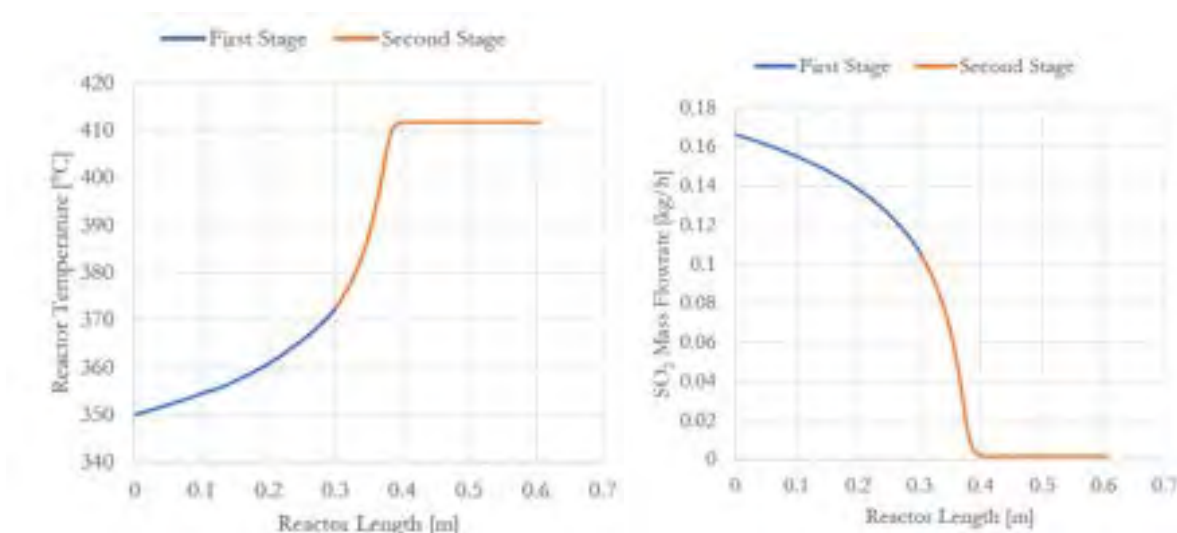


Figura 5.4. Profilo di temperatura e portata di SO₂ lungo il reattore PFR (caso adiabatico).

Ciò permette di affermare che l'espressione cinetica utilizzata (meccanismo LHHW) predice correttamente l'equilibrio chimico ed è consistente da un punto di vista termodinamico.

Dall'analisi di quanto sopra, si può dedurre che per innalzare l'efficienza di conversione dell'SO₂ sarebbe necessario impostare una temperatura operativa nel reattore superiore a 350 °C.

Una conversione maggiore nel caso isoterma potrebbe essere raggiunta con un reattore più lungo, o più verosimilmente diminuendo la portata dei gas (e cioè aumentando il valore del tempo di residenza). Diminuendo la portata complessiva da 4.5 kg/h a 3.5 kg/h la conversione passa da 36.55% a 47.67%, valori comunque lontani dall'equilibrio.

5.3 Modello termofluidodinamico pseudo omogeneo del reattore e validazione con Matlab

In questo paragrafo viene affrontata la modellizzazione termofluidodinamica del reattore a letto fisso eterogeneo attraverso un modello pseudo-omogeneo monodimensionale (direzione assiale, nessuna dispersione radiale) plug flow (ossia gli elementi di fluido non scambiano massa e calore con gli elementi di fluidi adiacenti) (Bischoff et al., 2011).

Sono state anzitutto verificate le condizioni di applicabilità:

- la dispersione assiale è trascurabile essendo il rapporto L/d_p pari a 76.25 e quindi maggiore di 30 (L lunghezza del reattore e d_p diametro della particella) (H. F. Rase; 1990);
- è stato verificato del criterio di Weisz-Prater (CW_p pari a 0.33), da cui risulta che la superficie porosa del catalizzatore risulta completamente esposta alla reazione (non sono presenti limitazioni dovute alla disposizione dei pori) (H. S. Fogler; 2006);
- è stato verificato il criterio di Mears (CM_n è inferiore di un ordine di grandezza rispetto al valore di soglia pari a 0.15) da cui risulta che il reattore opera in regime chimico non essendo presenti limitazioni dovute alla diffusione di materia e energia (D. E. Mears; 1971).

I bilanci di massa e di calore per il reattore pseudo-omogeneo monodimensionale sono di seguito riportate:

$$\frac{dm_i}{dV} = v_i r MW_i$$

$$m_{tot} \overline{Cp_{mix}} \frac{dT}{dV} = -\Delta H_R r$$

dove

- M_i la portata massica della specie i-sima;
- v_i il coefficiente stechiometrico della specie i-esima;
- r la velocità di reazione;
- MW_i peso molecolare della specie i-esima;
- M_{tot} la massa totale della miscela gassosa;
- Cp_{mix} il calore specifico della miscela gassosa;
- $-\Delta H_R$ è l'entalpia della reazione di ossidazione SO_2 .

Il modello risultante è costituito da una serie di equazioni differenziali, risolvibili imponendo come condizioni iniziali le portate dei reagenti all'ingresso del reattore e la temperatura iniziale.

Una volta verificato con Aspen che il modello PFR con cinetica eterogena è analogo al modello di reattore a letto fisso pseudoomogeneo monodimensionale, è stato utilizzato Matlab per validare il modello utilizzando un codice sviluppato ad hoc e di proprietà del politecnico di Milano adattabile con grande flessibilità ai dati reali.

Tramite il modello avanzato implementato su Matlab sono stati simulati i casi di reattore isoterma e adiabatico già studiati con Aspen. I due modelli risultano completamente analoghi (Figura 4) e i dati calcolati sovrapponibili.

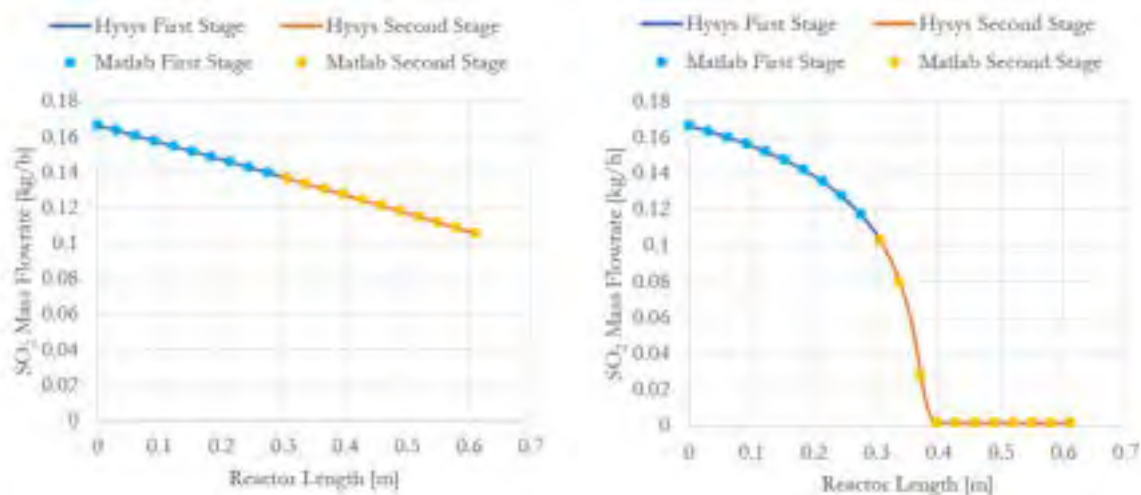


Figura 4. Confronto tra le portate massiche di SO₂ tra Aspen e Matlab - caso isoterma e adiabatico.

5.4 Modello colonna di assorbimento.

La colonna di assorbimento lavora in modalità batch (lato liquido) e pertanto, poiché le proprietà della fase liquida dipendono dal tempo di contatto con la fase gassosa, per valutarne la performance è necessario predisporre una simulazione dinamica. A fini semplificativi, è possibile imporre condizioni di stazionarietà per la fase gassosa e studiare il comportamento della colonna in assenza del ricircolo così come riportato nel layout seguente (Figura)

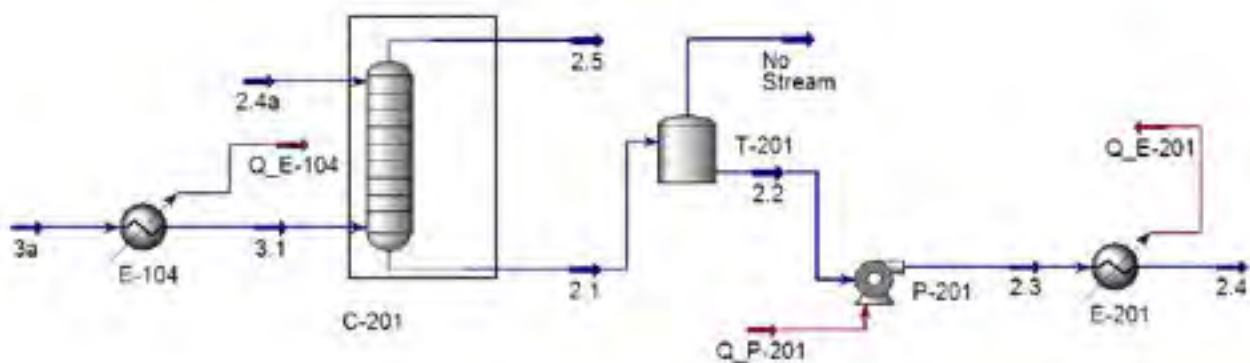


Figura 5.6. Simulazione in aspen Hysys della sezione di assorbimento assumendo comportamento stazionario.

E' emerso che la presenza di H₂O nel gas di scarico (così come evidenziato durante le campagne sperimentali) è legata all'instaurarsi di equilibri liquido –vapore all'interno della colonna. Il liquido ricircolante raggiunge una temperatura di circa 40°C e parte dell'acqua nella soluzione H₂O-H₂SO₄ evapora passando in fase gassosa. Con l'aumentare della concentrazione di H₂SO₄ nella soluzione, questo fenomeno si attenua. Inoltre a seguito della acidificazione della soluzione, diminuisce anche la quantità di SO₂ nei gas di scarico.

5.5 Analisi dei risultati sperimentali sulla termica di reazione

Nella Tabella sono riassunti i dati di input dei test sperimentali effettuati su Iosto prima dell'effettuazione delle modifiche) i cui risultati sono stati utilizzati per la validazione del modello cinetico LHHW.

Tabella 5.2. Dati di input dei test sperimentali per lo studio della termica di reazione.

	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
Portata miscela in kg/h	3.7 kg/h	3.7 kg/h	3.7 kg/h	3.7 kg/h
CO ₂	3.389	3.389	3.389	3.389
O ₂	0.129	0.129	0.129	0.129
N ₂	0	0	0	0
SO ₂	0.178	0.178	0.178	0.178
Composizione miscela ingresso	CO ₂ rich	CO ₂ rich	CO ₂ rich	CO ₂ rich
CO ₂	91.6 % mol	91.6 % mol	91.6 % mol	91.6 % mol
O ₂	5.18 % mol	5.18 % mol	5.18 % mol	5.18 % mol
N ₂	0	0	0	0
SO ₂	3.16 % mol	3.16 % mol	3.16 % mol	3.16 % mol
Catalizzatore	Pt su Al ₂ O ₃	Pt su Al ₂ O ₃	Pt su Al ₂ O ₃	Pt su Al ₂ O ₃
T media reazione °C	350 °C	350 °C	350 °C	350 °C
Coibentazione inter-refrigerazione	No	No	No	No
Soluzione acida di partenza	2.4 % wt	3 % wt	6 % wt	7 % wt
Soffiante	On/aspirazione aperta	On/aspirazione aperta	On/aspirazione aperta	On/aspirazione aperta

Di seguito si riportano alcune considerazioni preliminari ottenute dall'analisi di questo primo set di dati sperimentali.

5.5.1 Misure di concentrazione e temperatura del reattore catalitico

È stato ottenuto un profilo di conversione della SO₂ (Figura) nel reattore che è stato analizzato in relazione con ai profili di temperatura rilevati da PLC.

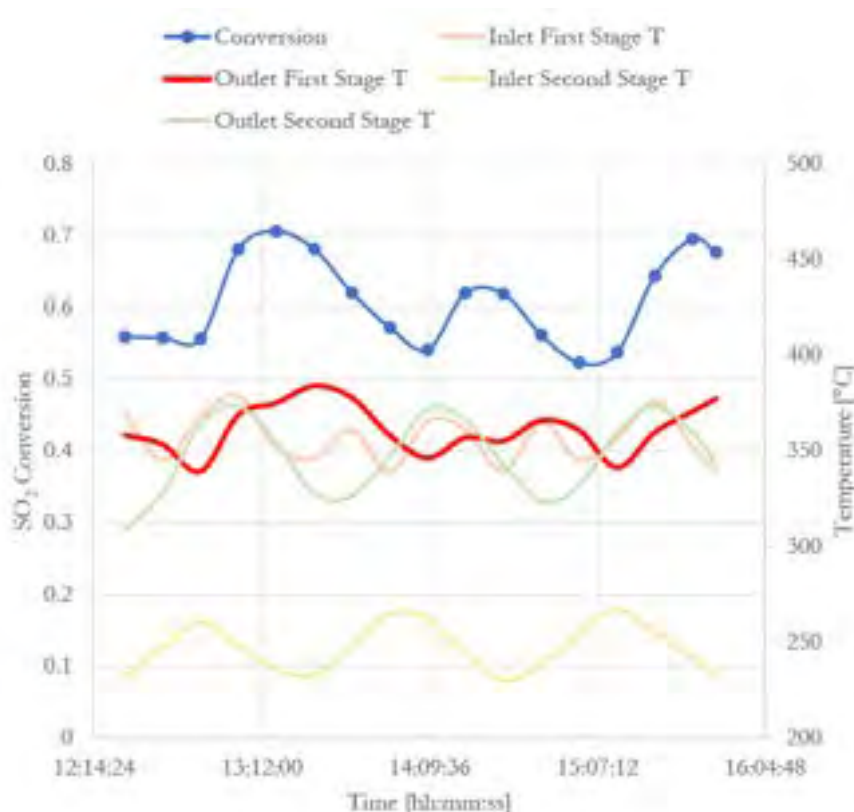


Figura 5.7. Profilo tipico della conversione di SO₂ vs. temperature del reattore.

La conversione non è costante nel tempo e non è stazionaria, ma oscilla in corrispondenza delle variazioni di temperature rilevate nel reattore. E' evidente la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura; in particolare maggiore è la temperatura di uscita del primo e del secondo stadio maggiore è la conversione. Questa relazione è tipica di una cinetica in regime chimico. Il livello massimo di conversione pari al 60-70% è distante da quello raggiungibile in condizioni di equilibrio termodinamico. La conversione avviene in grande parte nel primo stadio di reazione mentre si riduce nel secondo stadio per effetto della diminuzione di temperatura operativa dovuto allo scambio convettivo con l'esterno dell'intercooler sovradimensionato.

Sono possibili ulteriori considerazioni utili anche a fini modellistici. Le misure di temperatura avvengono tramite delle termocoppie installate in diversi punti del reattore nelle zone attraversate dal gas. La variazione della temperatura è modulata tramite la potenza erogata dalle resistenze elettriche. Si nota che il profilo di temperature del primo stadio è oscillante con oscillazioni di ampiezza pari a 50°C rispetto al valore di set point (350°C). Questo è dovuto al sistema di controllo e alla logica on/off implementata per le resistenze elettriche. Si evidenzia una differenza tra i profili di temperatura di ingresso e uscita del primo e del secondo stadio così come riportato in Figura .

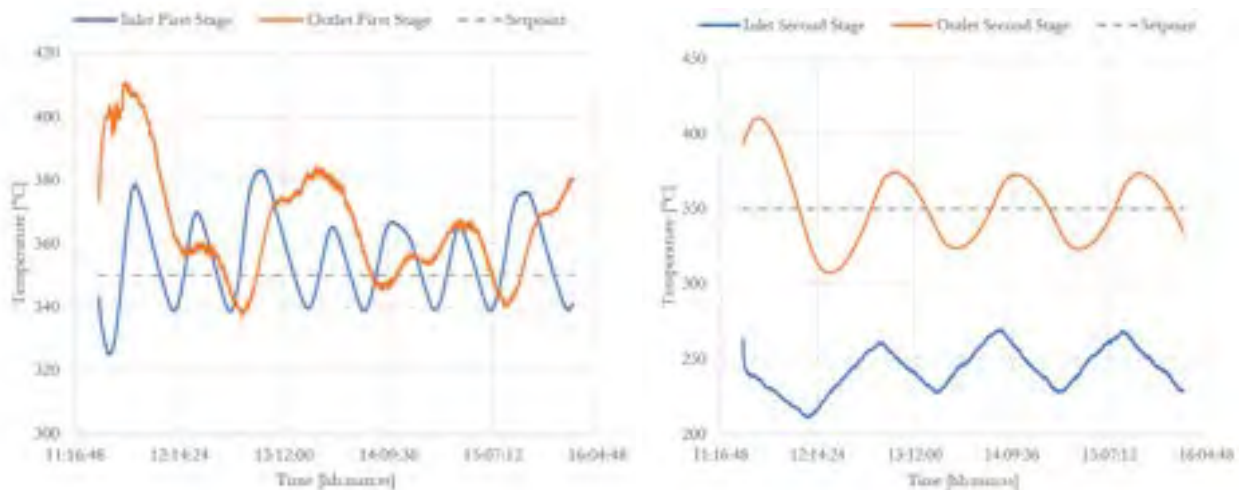


Figura 5.8. Profili di temperatura del primo e del secondo stadio del reattore in condizioni operative standard.

Il secondo stadio ha un profilo più oscillante (con ampiezza delle oscillazioni anche di 100°C) e una temperatura media di ingresso di 250°C (al di sotto della temperatura di soglia del catalizzatore). L'intercooling è pertanto eccessivo e parte del letto catalitico del secondo reattore è inattivo con conseguente diminuzione della conversione complessiva di SO₂.

5.5.2 Misure di densità e pH nella colonna di assorbimento

Nella Figura seguente è riportato l'andamento tipico della densità della soluzione in colonna. La curva presenta delle microfluttuazioni legate alla precisione del densimetro installato on-line.

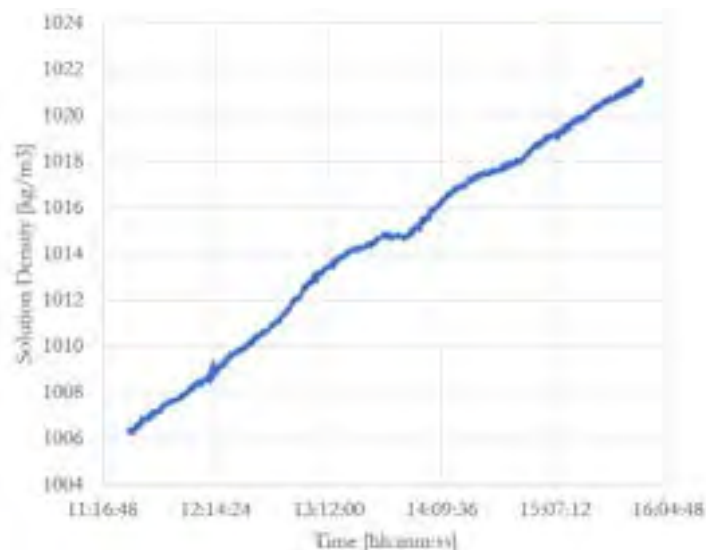


Figura 5.9. Andamento tipico della densità della soluzione acida in condizioni operative standard.

La curva di caricamento (% wt H₂O₄ vs densità della soluzione) determinata sperimentalmente non è regolare come quella teorica in quanto risente delle fluttuazioni nella produzione di SO₃ legate alla temperatura (Figura).

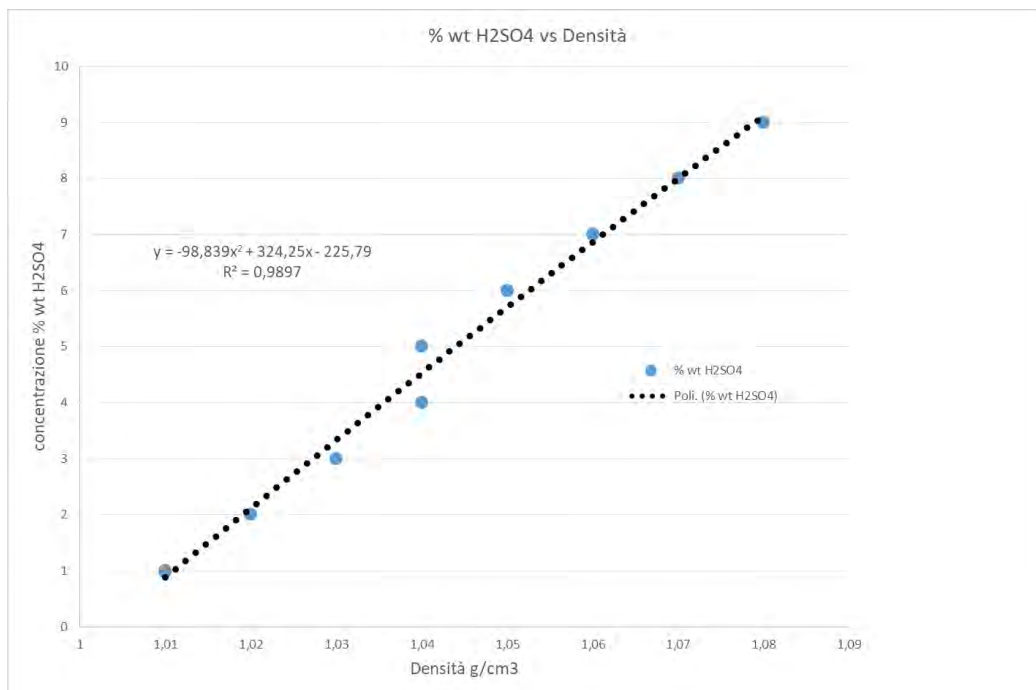


Figura 5.10. Curva di caricamento della soluzione acida : punti sperimentali e regressione.

Oltre alla misure di densità, sono state eseguite off-line misure di pH che hanno evidenziato la progressiva acidificazione della soluzione (Figura)

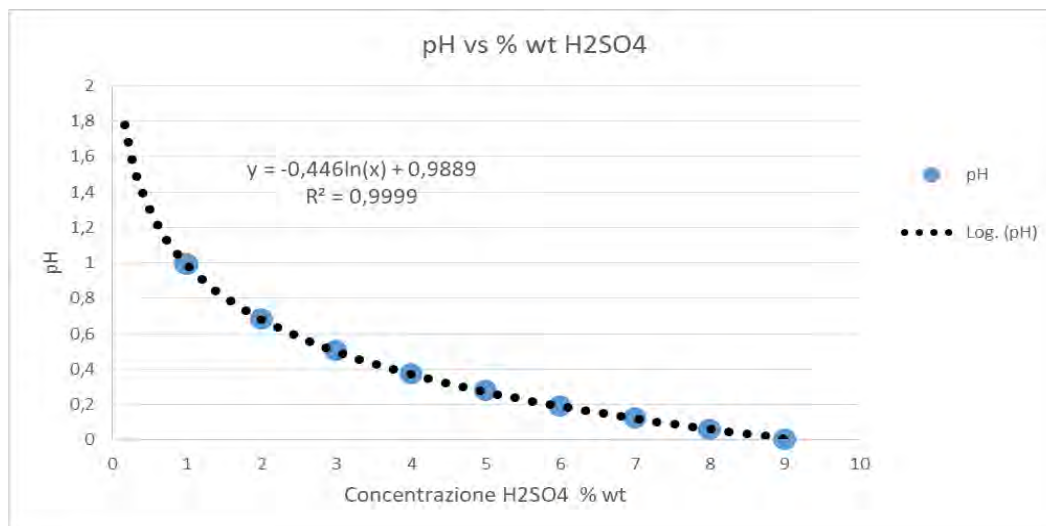


Figura 5.11. pH vs concentrazione soluzione acida : punti sperimentali e regressione.

5.6 *Fitting dei dati (sperimentali vs. calcolati)*

L'andamento della conversione della SO₂ nel reattore catalitico è sempre stato oscillante, mostrando un valore medio di circa il 60% contro un valore di 99.79 % calcolato sulla base delle condizioni di equilibrio termodinamico alla temperatura operativa media di 350°C.

Il modello preliminare fornisce una stima della conversione media ancora più bassa pari a 20.53 % e pertanto risulta evidente che la legge cinetica non è in grado di predire il sistema reale. Ciò è in parte dovuto alle oscillazioni di temperatura nel sistema reale, ma anche alla particolare composizione della corrente gassosa in ingresso, non documentata in letteratura. In particolare la diluizione della corrente con CO₂ parrebbe avere un effetto sulla reazione chimica, anche imputabile ad un possibile adsorbimento della CO₂ sui siti attivi del catalizzatore.

Pertanto risulta necessario studiare un modello di reazione più specifico che consenta un fitting con i dati sperimentali più accurato.

6 Applicazione del Design of Experiment (DoE) al reattore catalitico

Le criticità emerse e già evidenziate a seguito dello sviluppo del modello semplificato e della campagna sperimentale di riferimento, su cui sono state formulate le ipotesi per il DoE, sono:

1. Lo scostamento tra i dati sperimentali e quelli calcolati dal modello ha evidenziato la necessità di una nuova e più appropriata espressione per la cinetica da sostituire a quella LHHW;
2. Una ulteriore analisi deve essere svolta per indagare il possibile effetto dell'alta concentrazione di CO₂ nella corrente gassosa sulla cinetica. A tal fine si rende necessario eseguire test utilizzando in alimentazione all'impianto due tipologie di miscela:
 - a. Simulated gas CO₂ rich (miscela gassosa con alta concentrazione di CO₂)
 - b. Simulated gas N₂ rich (in cui la CO₂ viene sostituita con N₂);
3. La sezione di reazione può effettivamente essere considerata come costituita da un reattore isoterma monostadio (anche a seguito delle modifiche apportate all'impianto);
4. Al fine di incrementare la conversione della SO₂, è necessario aumentare la temperatura di reazione, portandola a valori compresi tra 400° e 450°C;
5. Al fine di aumentare il tempo di contatto tra la corrente gassosa e il catalizzatore, è necessario diminuire la portata di alimentazione;
6. È necessario tenere conto anche della possibilità di usare un altro tipo di catalizzatore (si è fatto riferimento ad un catalizzatore a base di V₂O₅ utilizzato in processi analoghi).

6.1 Impostazione della procedura di DoE e programmazione della nuova campagna sperimentale.

Una delle fasi del Design of Experiment consiste nella selezione di differenti combinazioni dei gradi di libertà al fine di coprire al meglio il dominio sperimentale con il minor numero di esperimenti possibile. Per predisporre il piano di prove della nuova campagna sperimentale per lo studio della nuova cinetica di reazione da sostituire a quella LHHW, sono stati individuati i gradi di libertà del processo, cioè i parametri indipendenti la cui variazione determina una risposta sulle performance del sistema, ed è stato stimato, per ogni parametro, un campo di variabilità (ragionevole) in relazione al processo definendo un valore minimo, medio e massimo.

I parametri del processo sono:

1. Il tipo di catalizzatore (Pt o V₂O₅);
2. La diluizione della corrente gassosa (con CO₂ o N₂);
3. La temperatura operativa del reattore;
4. La portata dell'alimentazione;
5. La composizione dell'alimentazione (in particolare la frazione molare della SO₂ nella corrente)
6. Il rapporto molare O₂/SO₂ al fine indagare l'effetto della concentrazione di ossigeno, fissata la concentrazione della SO₂ nella corrente.

Sono stati adottati due differenti approcci per la definizione dei punti all'interno del dominio di sperimentazione. Il primo approccio, valido nel caso di pochi punti sperimentali e pochi gradi di libertà, consiste nella definizione manuale delle varie combinazioni di variabili per ricoprire il dominio sperimentale. Il secondo approccio, applicabile nel caso di un dominio sperimentale più ampio e complesso, è basato su una procedura automatica costruita su un codice matematico rigoroso sviluppato ad hoc e implementato nella libreria BzzMath di C++ (denominato *GetGoodExperiment function*). Il codice richiede come input i dati degli esperimenti già svolti e restituisce come risultato i dati di input di un numero limitato di esperimenti sufficienti a ricoprire l'intero campo di risultati sperimentali definito ad es. dal primo approccio. (O. L. Davies; 1957, V. V. Fedorov et al. 1972).

Partendo dal primo approccio, scelto il tipo di catalizzatore e impostata la diluizione della corrente gassosa (con N₂ o CO₂), sono stati definiti i confini del dominio di sperimentazione fissando il campo di variabilità degli altri parametri così come riportato nella tabella 6.1 seguente.

Tabella 6.1. Valore minimo, massimo e medio dei parametri.

	Minimum	Maximum	Medium
Temperature [°C]	350	450	410
SO ₂ Molar Fraction [%]	1	3.16	1.6
Total Gas Flowrate [kg/h]	1	3.7	2
O ₂ /SO ₂ Molar Ratio	0.5	1.65	1

Il criterio utilizzato per la definizione del numero massimo di esperimenti è basato sulla seguente logica:

- selezione di una temperatura operativa (3 valori);
- per ciascuna temperatura, selezione di una portata della miscela in alimentazione (3 valori);
- per ciascuna temperatura e portata fissata, selezione di una frazione molare di SO₂ (3 valori)

Al fine di restringere il campo di indagine, il valore del rapporto O₂/SO₂ è stato fatto variare solo in corrispondenza della temperatura minima (350°C) e della portata massima (3.7 kg/h). Negli altri casi è stato impostato al suo valore massimo di progetto pari a 1.65.

In questo modo il numero totale di possibili esperimenti è di 27 (3x3x3) a cui vanno aggiunti 6 esperimenti (2x3) per tenere conto della variazione del rapporto O₂/SO₂. Il numero di esperimenti complessivo è pertanto pari 66, ossia 33 nel caso di diluizione con N₂ e 33 nel caso di diluizione con CO₂. Altrettanti 66 esperimenti analoghi sono necessari nel caso di catalizzatore a base di V₂O₅ con l'unica differenza che la temperatura operativa varia tra 420°C e 550°C essendo la temperatura di attivazione del V₂O₅ è pari a 400 °C.

Per la definizione del numero sufficiente di esperimenti per coprire il dominio di indagine, a partire dai primi test svolti e applicando a seguire la procedura automatica (secondo approccio), è possibile selezionare i test più rappresentativi per valutare meglio quali fattori influenzano singolarmente il processo e in che maniera. In questo modo, applicando ricorsivamente la procedura e individuando ulteriori esperimenti fattibili, sarà possibile individuare le condizioni in grado di massimizzare la conversione della SO₂. A partire da quest'ultima condizione, sarà possibile programmare nuovi test sulla sezione di assorbimento.

6.2 Sezione di reazione catalitica: analisi dei dati sperimentali e stima della velocità di reazione

Sino a questo punto, nel corso dell'attività modellistica su Aspen si è fatto ricorso a un modello di reazione ottenuto dalla letteratura che, dal confronto con i dati sperimentali, si è rivelato non adeguato a rappresentare il processo in esame. Pertanto è stato necessario progettare una campagna sperimentale ad hoc per la stima della nuova espressione cinetica e a partire dai nuovi dati raccolti, è stato definito e validato un modello basato su una espressione della velocità di reazione abbastanza flessibile da adattarsi ai dati sperimentali.

Il fine ultimo di questa analisi non è stato determinare un meccanismo di reazione, bensì identificare una espressione globale di reazione (la più semplice possibile) in grado di riprodurre i dati sperimentali.

6.2.1 Analisi dei test sperimentali per la stima della velocità di reazione.

Per la definizione del modello cinetico sono stati utilizzati solo una parte dei test sperimentali individuati in base alla procedura definita nel paragrafo 6.1. Dei 33 esperimenti previsti utilizzando il catalizzatore al Pt e correnti di alimentazione ricche in N₂, sono stati selezionati i 5 ritenuti più significativi e sufficienti per la stima preliminare della velocità di reazione.

In particolare sono stati presi in esame e analizzati i dati relativi alle sperimentazioni con:

- Catalizzatore utilizzato a base di Pt;
- Correnti di alimentazione diluite in N₂, per evitare possibili effetti di avvelenamento del catalizzatore o un possibile interessamento di reazioni parassite;
- Basso range di temperatura del reattore catalitico (intorno ai 350 °C);
- Reattore isoterma monostadio (contributo nullo del secondo stadio).

A fini cinetici, operando in condizioni lontane dall'equilibrio termodinamico, sarebbe auspicabile operare a temperature maggiori (sino a 600-650°C). I test a bassa temperatura sono stati svolti per verificare la stabilità termica del processo e l'integrità meccanica dell'impianto in queste condizioni.

A partire da queste considerazioni, i test sottoposti ad analisi sono di seguito riportati (Tabella 6.2):

Tabella 6.2. Valori di input dei test sperimentali oggetto di analisi.

Run	SO ₂ [kg/h]	O ₂ [kg/h]	N ₂ [kg/h]	Setpoint T First Stage [°C]	Setpoint T Second Stage [°C]
1	0.083	0.069	3.548	350	350
2	0.132	0.110	3.458	350	350
3	0.254	0.212	3.234	350	350
4	0.083	0.042	3.575	350	350
5	0.083	0.021	3.596	350	350

Ciascun test è stato replicato due volte per verificare, oltreché la stazionarietà, anche la ripetibilità del dato sperimentale. Nella figura 6.1 seguente, a fine esemplificativi, si riportano gli andamenti della temperatura nel tempo registrati in corrispondenza dell'ingresso e dell'uscita da ciascuno stadio.



Figura 6.1. Andamento tipico delle temperature nel reattore.

Dal grafico è possibile notare l'andamento oscillante delle temperature, indesiderato ma inevitabile in virtù dell'inerzia termica legata ai riscaldatori elettrici e della logica On/Off del sistema di controllo. Le oscillazioni avvengono in un intorno di ampiezza limitata ($\pm 30^{\circ}\text{C}$) della temperatura di set point pari a 350°C .

Il processo è quindi caratterizzato da una evidente variabilità termica che è stata sfruttata per lo studio della dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura.

Tenendo conto che, dal punto di vista teorico, la condizione desiderata è quella di isothermicità, sono stati selezionati uno specifico set di dati, a differenti temperature, in cui:

- il primo stadio opera isotermicamente, ossia la temperatura di ingresso è uguale a quella di uscita (l'ipotesi di isothermicità è valida in quanto il tempo di contatto all'interno del reattore è pari a 1.26 s, inferiore rispetto al tempo pari a 4 s di registrazione dei dati della temperatura da PLC);
- i dati di concentrazione delle specie gassose misurati all'ingresso e uscita sono disponibili nello stesso istante per un certo intervallo di tempo alla temperatura selezionata.

Questo stesso ragionamento, come già detto, non è estendibile al secondo stadio per due motivi:

- A differenza del primo stadio, non sono disponibili dati di concentrazione delle specie gassose all'ingresso e all'uscita che siano sincronizzati e alla stessa temperatura;
- La temperatura di ingresso del secondo stadio è nettamente inferiore rispetto all'uscita del primo stadio (a valle di questa evidenza è stata migliorata la coibentazione dei raffreddatori a convezione naturale).

A fini modellistici pertanto sono stati considerati solo i dati relativi al primo stadio così come riportati in Tabella .

Tabella 6.3. Sottinsieme dei dati sperimentali per la stima della costante cinetica (a) valori di input b) output.

Run	Inlet First Stage [kg/h]					
	SO ₂	O ₂	SO ₃	H ₂ O	N ₂	CO ₂
1	0.083	0.069	0	0	3.548	0
2	0.083	0.069	0	0	3.548	0
3	0.083	0.069	0	0	3.548	0
4	0.132	0.11	0	0	3.459	0
5	0.132	0.11	0	0	3.459	0
6	0.132	0.11	0	0	3.459	0
7	0.254	0.21	0	0	3.234	0
8	0.254	0.21	0	0	3.234	0
9	0.254	0.21	0	0	3.234	0
10	0.083	0.042	0	0	3.575	0
11	0.083	0.042	0	0	3.575	0

a) Valori di input

Run	[K]	Outlet First Stage [kg/h]					
	T	SO ₂	O ₂	SO ₃	H ₂ O	N ₂	CO ₂
1	612.25	0.05606	0.062365	0.03389	0	3.555335	0
2	588.05	0.060481	0.06347	0.028364	0	3.555335	0
3	650.45	0.044992	0.059598	0.047724	0	3.555335	0
4	605.55	0.085777	0.099057	0.059093	0	3.486531	0
5	602.95	0.086877	0.099332	0.057716	0	3.486531	0
6	596.15	0.095781	0.101558	0.046587	0	3.486531	0
7	606.85	0.210509	0.200083	0.056434	0	3.255095	0
8	603.05	0.211119	0.200235	0.055673	0	3.255095	0
9	598.55	0.212207	0.200507	0.054312	0	3.255095	0
10	622.75	0.026391	0.027827	0.070662	0	3.571578	0
11	588.45	0.040703	0.031405	0.052772	0	3.571578	0

b) Valori di output

Le sperimentazioni effettuate hanno messo in luce un'aumento della conversione di SO₂ con l'aumento della temperatura in linea con l'ipotesi iniziale di regime cinetico (aumento della velocità di reazione con la temperatura). Essendo le fluttuazioni di temperatura osservate di ampiezze non elevate, la velocità di reazione stimata sarà valida in un intervallo di temperature ristretto. Sarà necessario in futuro predisporre test a differenti temperature in modo da ampliare il range di validità dell'espressione della velocità di reazione.

6.2.2 Stima sperimentale della velocità di reazione

Al fine di determinare l'equazione della cinetica di reazione è stato seguito il schema seguente:

- Sono stati selezionati due differenti modelli di letteratura per rappresentare la reazione di ossidazione:



- è stato implementato in C++ il metodo di analisi numerica di regressione lineare dei minimi quadrati al fine di ricavare i parametri cinetici dei modelli sulla base dei dati sperimentali. Il

- codice richiede come valori di input una stima di “primo tentativo” dei parametri cinetici e i valori dei dati di input e output degli esperimenti considerati;
- è stata estrapolata dai dati sperimentali l'espressione cinetica per entrambi i modelli;
 - sono state confrontate le due espressioni ottenute ed è stata selezionata quella che meglio riproduce i dati sperimentali;
 - l'espressione cinetica selezionata è stata implementata in Aspen per la simulazione del reattore catalitico.

6.2.2.1 Modelli proposti

I modelli proposti in questo lavoro sono quelli che tipicamente vengono utilizzati per le reazioni eterogenee gas-solido, così come riportato in vari articoli scientifici (D. Song, 2016; W. Nabgan et al 2016; Kathiraser et al 2015; C. Deng et al, 2016):

- Modello Power-law;
- Modello di Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).

Il primo non ha una base teorica. E' semplicemente un polinomio in cui la dipendenza dalle concentrazioni C dei reagenti e dalla temperatura T di reazione è disaccoppiata in due funzioni differenti f e g ossia:

$$\text{Velocità di reazione } (T, C) = f(T) * g(C)$$

E' un modello utilizzato per ogni tipo di reazione chimica in quanto, in virtù della sua flessibilità matematica, è adattabile a casi differenti.

Il secondo modello (LHHW) è il più utilizzato per le reazioni eterogenee catalitiche gas –solido. A differenza dal modello power law, ha una precisa base teorica e tiene conto dell'adsorbimento e del desorbimento delle specie reagenti sulla superficie catalitica.

6.2.2.2 Power-law Model

A differenza del modello LHHW, il modello power law necessita di imporre la reversibilità della reazione chimica; ciò comporta che la velocità di reazione ha un termine di velocità diretta e uno di velocità inversa. Nel caso oggetto delle sperimentazioni di correnti ricche in azoto, l'espressione della velocità relativa di reazione per l'ossidazione catalitica di SO₂ a SO₃ è la seguente:

$$r = k_D P_{SO_2}^\alpha P_{O_2}^\beta - k_I P_{SO_3}^\gamma$$

Essendo:

- K_d , K_i rispettivamente le costanti cinetiche tipo Arrhenius della reazione diretta e inversa;
- α , β , γ l'ordine di reazione per le varie specie;
- P_i le pressioni parziali dei vari gas (essendo una miscela di gas ideale i coefficienti di attività sono pari alla pressione parziale e correlabili alla concentrazione).

Imponendo l'equilibrio chimico (ossia velocità relativa pari a zero $k_D P_{SO_2,eq}^\alpha P_{O_2,eq}^\beta - k_I P_{SO_3,eq}^\gamma = 0$) si ottiene l'espressione della costante di equilibrio

$$K_{eq}(T) = \frac{P_{SO_3,eq}}{P_{SO_2,eq} P_{O_2,eq}^{0.5}}$$

Sostituendo K_i come funzione di K_d e dopo una serie di passaggi matematici si ottiene:

$$r = k_D \left[P_{SO_2}^\alpha P_{O_2}^\beta - \frac{1}{C_e Keq(T)} P_{SO_2}^{\alpha-1} P_{O_2}^{\beta-0.5} P_{SO_3} \right] \quad P[kPa] \quad r \left[\frac{mol}{m^3 h} \right]$$

essendo $C_e=10.066$ una costante legata all'utilizzo del kPa invece dell'atm come unità di misura.

Utilizzando l'equazione di Van't Hoff è possibile correlare la costante di equilibrio a una generica temperatura con quella a una temperatura di riferimento pari a 25°C.

Assumendo che l'entalpia di reazione sia costante con la temperatura e pari a $\Delta H_{R0} = -98\,930$ J/mol, si può scrivere

$$Keq(T) = Keq(T_{ref}) \cdot \exp \left(-\frac{\Delta H_R^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right)$$

Essendo $Keq(T_{ref}=25^\circ C) = 2.5633 \cdot 10^{12}$.

Nel caso di correnti ricche in CO₂, la velocità di reazione è differente in quanto la CO₂ potrebbe avere effetti sull'avanzamento della reazione potendo essere assorbita sulla superficie catalitica. Pertanto nella espressione cinetica è necessario tenere conto dell'effetto della CO₂ (in termini di pressione parziale) e la velocità di reazione assume la forma seguente del tutto simile al caso di corrente diluite in N₂:

$$r = k_D P_{SO_2}^\alpha P_{O_2}^\beta P_{CO_2}^\delta - k_I P_{SO_3}^\gamma P_{CO_2}^\epsilon$$

$$r = k_D \left[P_{SO_2}^\alpha P_{O_2}^\beta P_{CO_2}^\delta - \frac{1}{C_e Keq(T)} \frac{P_{SO_2}^{\alpha-1} P_{O_2}^{\beta-0.5} P_{CO_2}^\delta P_{SO_3}}{P_{CO_2}^\epsilon} \right] \quad P[kPa] \quad r \left[\frac{mol}{m^3 h} \right]$$

6.2.2.3 Modello Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

La definizione della velocità di reazione utilizzando il modello teorico reversibile LHHW ricavato dalla letteratura scientifica è già stata discussa nel paragrafo 5.1. Nel caso di correnti diluite in N₂ il modello cinetico LHHW, in funzione delle pressioni parziali dei reagenti e prodotti, ha la forma seguente:

$$r = \frac{k_D P_{SO_2} P_{O_2}^{0.5} - k_I P_{SO_3}}{(k_{SO_2} P_{SO_2} + k_{O_2} P_{O_2}^{0.5} + k_{SO_3} P_{SO_3} + 1)^2}$$

essendo

$$k_i = A_i \exp \left(-\frac{E_{a_i}}{T} \right)$$

Imponendo anche in questo caso l'equilibrio termodinamico, l'espressione cinetica nel caso di correnti diluite in azoto assume la forma:

$$r = \frac{k_D \left[P_{SO_2} P_{O_2}^{0.5} - \frac{1}{C_e K_{eq}(T)} P_{SO_3} \right]}{(k_{SO_2} P_{SO_2} + k_{O_2} P_{O_2}^{0.5} + k_{SO_3} P_{SO_3} + 1)^2}$$

mentre nel caso di correnti ricche in CO₂ quella seguente:

$$r = \frac{k_D \left[P_{SO_2} P_{O_2}^{0.5} - \frac{1}{C_e K_{eq}(T)} P_{SO_3} \right]}{(k_{SO_2} P_{SO_2} + k_{O_2} P_{O_2}^{0.5} + k_{SO_3} P_{SO_3} + k_{CO_2} P_{CO_2} + 1)^2}$$

6.2.2.4 Stima dei parametri cinetici

La determinazione dei parametri cinetici è stata ottenuta tramite una routine in C++ che implementa un metodo numerico di regressione dei dati avente come obiettivo la minimizzazione della differenza tra i valori calcolati e i dati sperimentali utilizzando una funzione obiettivo definita ad hoc (denominata SSE sum of squared errors), ma i cui risultati sono del tutto analoghi a quelle ottenibili col metodo dei minimi quadrati. Il programma utilizza come modello previsionale l'equazione cinetica power law o LHHW e richiede come dati di input:

- Le composizioni di ingresso al reattore;
- La temperatura operativa;
- Le composizioni sperimentali del gas in uscita;
- Una stima di primo tentativo dei parametri cinetici (desumibile dalla letteratura).

Il metodo di analisi numerica implementato ha fornito i parametri cinetici dei due modelli, di seguito riportati (Tabella 6.4 e Tabella 6.5).

Tabella 6.4. Parametri cinetici calcolati per la legge cinetica power-law.

Parameter	Numerical Value
A_D	1.5225e+6
Ea_D	4.6024e+3
α	2.006
β	-1.682
r in [mol/m ³ /h], P_i in [kPa]	

Tabella 6.5. Parametri cinetici calcolati per la legge cinetica LHHW.

Parameter	Numerical Value
A_D	2.5109e+05
Ea_D	-7.4585e+03
A_{SO_2}	7.9913e-09
Ea_{SO_2}	-1.6258e+04
A_{O_2}	6.5354e-05
Ea_{O_2}	-1.0899e+04
A_{SO_3}	9.3720e-08
Ea_{SO_3}	-1.5573e+04
r in [mol/m ³ /h], P_i in [kPa]	

Nelle figure seguenti Figura 6.2 e Figura 6.3 è rappresentato il confronto tra i dati sperimentali e i dati calcolati tramite i due modelli cinetici.

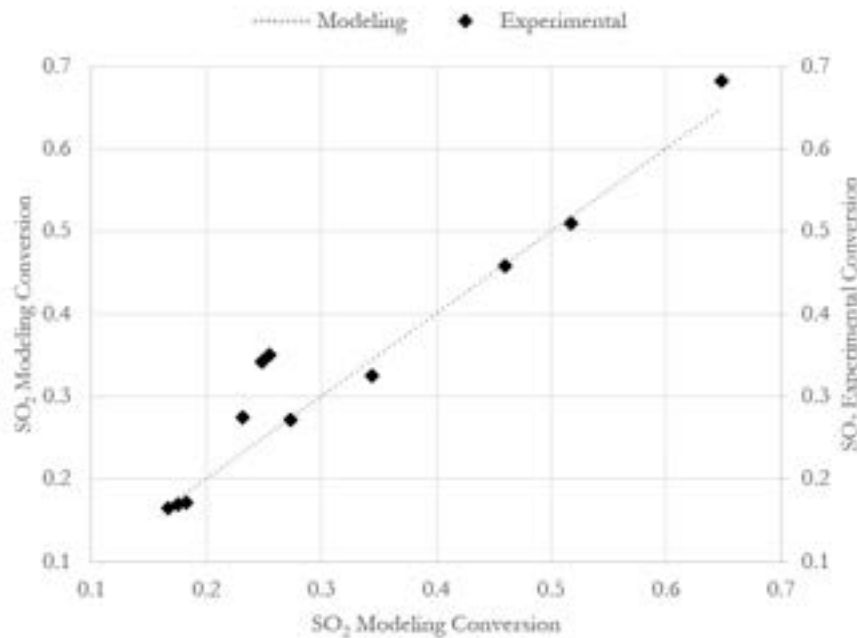


Figura 6.2. Confronto tra i dati calcolati dal modello e i dati sperimentali – modello power law.

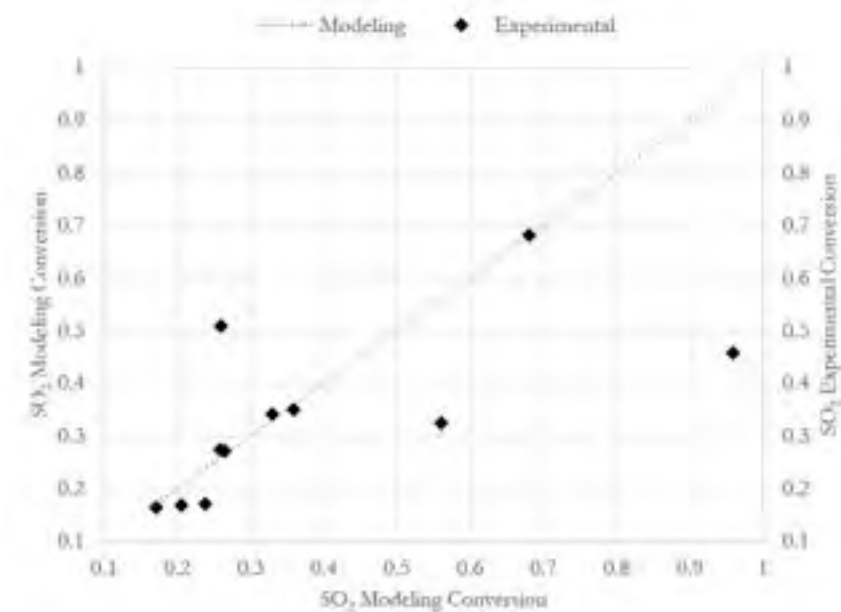


Figura 6.3. Confronto tra i dati calcolati dal modello e i dati sperimentali – modello LHHW.

Da una prima analisi qualitativa dei grafici, si evince che il modello power law riproduce meglio l'andamento dei dati sperimentali rispetto al modello LHHW. Quantitativamente questo aspetto emerge da una analisi ottimizzata degli scarti quadratici. In particolare, il modello power law predice i dati sperimentali con uno scarto quadratico massimo inferiore al modello LHHW (il modello LHHW ha uno scarto pari a 5.479 contro 1.628 del modello power law). Pertanto dall'analisi svolta è stato selezionato il modello power law utilizzato in Aspen per la validazione della cinetica del reattore non isoterma operante in regime chimico.

6.2.3 Validazione del modello del reattore e simulazione con Aspen Hysys

Nota l'espressione della velocità di reazione, il modello cinetico è stato implementato in Aspen al fine di simulare il comportamento del reattore. Il vantaggio dell'utilizzo di un software commerciale rispetto a un ambiente di simulazione in-house è legato al metodo di gestione degli scambi di calore tipico di Aspen. Difatti Aspen è in grado di risolvere i bilanci di calore del reattore imponendo come variabile di input la temperatura di uscita da ciascuno stadio. Questo approccio è ottimale per la validazione del modello con i dati sperimentali, eseguita in base allo schema di Figura .

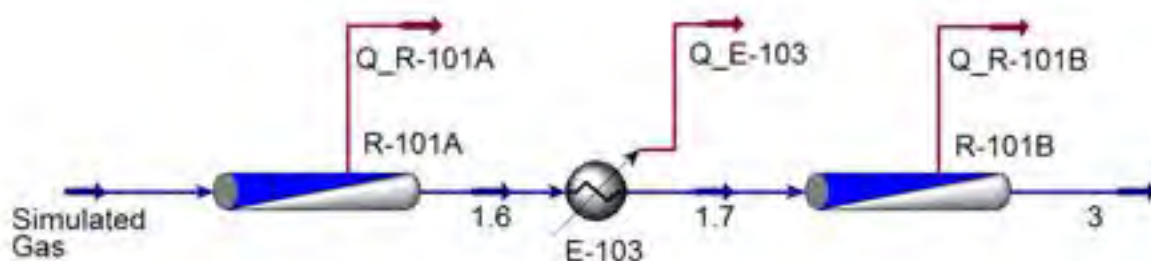


Figura 6.4. Flow sheet con Aspen del reattore catalitico.

In particolare con riferimento alla Figura , nel caso di reattore non isoterma, fissate le temperature per lo stream 1.6 (corrente in uscita dal primo stadio) e per lo stream 3 (corrente in uscita dal reattore), Aspen calcola gli scambi di calore Q_{R-101A} e Q_{R-101B} in modo da avere in uscita da ciascuno stadio le temperature desiderate, dato un certo valore della temperatura di ingresso.

Per la validazione del modello è stato selezionato un set di punti sperimentali riportati in Tabella e rappresentati in Figura a confronto con i dati calcolati da modello.

Il set di dati utilizzati per la validazione è compreso nell'insieme costituito dai punti sperimentali utilizzati per la definizione del modello.

Tabella 6.6. Dominio di dati per la validazione del modello cinetico.

Run	Inlet First Stage [kg/li]			[°C]		Conversion
	SO ₂	O ₂	N ₂	Inlet T	Outlet T	
12	0.083	0.069	3.548	322.8	343.2	0.36578
13	0.083	0.069	3.548	338.2	316.3	0.35275
14	0.08300	0.04200	3.57500	325.5	346.7	0.66847
15	0.08300	0.04200	3.57500	319.5	345.1	0.64194
16	0.08300	0.04200	3.57500	345.5	322.1	0.54900
17	0.08300	0.04200	3.57500	348.1	322.6	0.53572

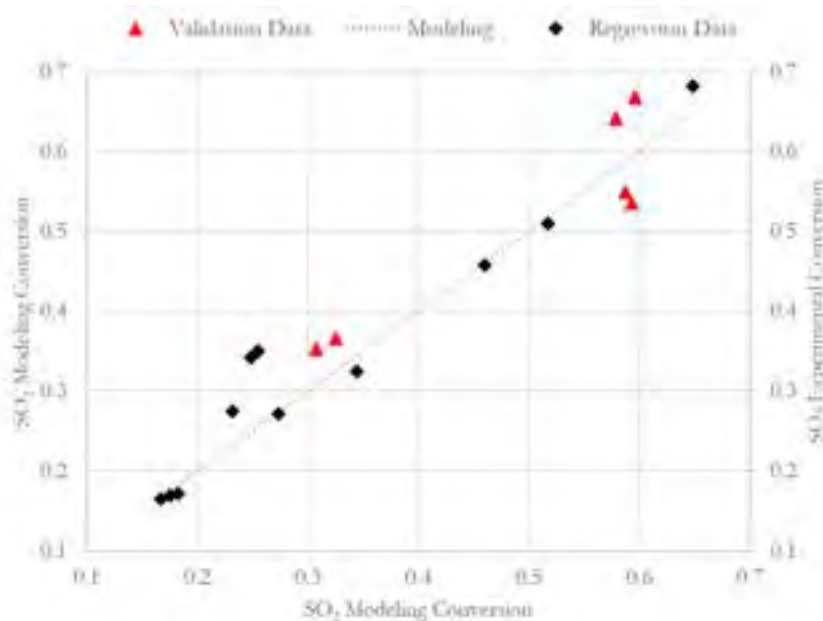


Figura 6.5. Confronto tra la conversione di SO₂ da modello e sperimentale per la validazione dell'espressione cinetica power law.

Il modello riproduce i dati sperimentali con una approssimazione pari a circa ± 0.1 punti di conversione. L'approssimazione non è del tutto trascurabile, ma considerando che l'attività modellistica è a livello embrionale e necessita di ulteriore indagine estendendo il dominio sperimentale, è possibile concludere che la validazione ha avuto esito positivo nel dominio analizzato e il modello power-law (con i parametri cinetici calcolati nel paragrafo 6.2.2.4 [Stima dei parametri cinetici](#)) riproduce in maniera accettabile i dati sperimentali. L'espressione cinetica può essere usata per la simulazione del processo complessivo.

6.2.4 Condizioni ottimali all'interno del dominio di simulazione

La conoscenza della espressione validata della velocità di reazione consente di fare ulteriori simulazioni in Aspen Hysys (sulla base dello schema di Figura) al fine di individuare le condizioni operative ottimali che massimizzano la conversione della SO₂. Il dominio sperimentale analizzato è riportato in Tabella corrispondente alla variazione dei parametri nei test sperimentali con N₂.

Tabella 6.7. Range di variabilità dei parametri del modello.

	Minimum	Maximum
SO ₂ [kg/h]	0.083	0.254
O ₂ [kg/h]	0.042	0.210
N ₂ [kg/h]	3.234	3.575
Temperature [°C]	314.9	377.3

Da un punto di vista modellistico, alla temperatura operativa di 350°C il termine di velocità diretta è maggiore di quella inversa di vari ordini di grandezza. Questo aspetto è legato all'elevato valore della costante di equilibrio a questa temperatura. Pertanto al fine di ottenere la conversione massima, la temperatura ottimale risulterà quella più alta possibile essendo la reazione molto distante dall'equilibrio.

Aumentando la temperatura ad es. a 550°C, il termine di velocità diretta è ancora maggiore di quella inversa ma la differenza è meno marcata. Questa caratteristica è in linea con l'andamento classico delle reazioni esotermiche reversibili.

La conversione aumenta al diminuire della portata totale a una temperatura fissata. Difatti, nell'ipotesi di assenza di reazioni indesiderate, la diminuzione di portata determina un aumento del tempo di contatto nel reattore catalitico. Un tempo di contatto insufficiente e quindi un volume di reazione troppo piccolo potrebbe essere la causa delle conversioni molto più basse rispetto a quelle di equilibrio a 350°C.

In termini di composizione, la conversione di SO₂ aumenta aumentandone la concentrazione in ingresso (come previsto dall'ordine di reazione $\alpha=2,006$ positivo nella espressione della velocità di reazione). Il comportamento è opposto nel caso dell'ossigeno (il cui ordine di reazione $\beta=-1.682$ è negativo) che è presente in eccesso (O₂/SO₂=1.65). La conversione aumenta anche con la diminuzione della concentrazione di N₂ in quanto aumentano le pressioni parziali dei reagenti.

Concludendo, non è ancora possibile definire con esattezza un set di valori sperimentali ottimale, ma è invece possibile definire ulteriori variazioni dei parametri in vista delle future sperimentazioni. Difatto il dominio sperimentale attuale, con riferimento alle concentrazioni di SO₂, è ristretto e consente solo piccole variazioni nelle concentrazioni di questo reagente. La combinazione di questo valore con gli altri valori dei parametri consentirà nel proseguo delle campagne sperimentali di individuare una condizione quanto più prossima a quella ottimale.

7 Ottimizzazione delle campagne sperimentali future attraverso il model-based Design of Experiment

Un ultimo aspetto da analizzare attraverso il Design Of Experiment è studiare in che modo il modello power-law definito dall'analisi svolta possa essere utilizzato per programmare in futuro una campagna sperimentale su loto in maniera ottimizzata.

Sino ad ora l'obiettivo primario del Design of Experiment è stato quello di ricoprire al meglio il dominio di interesse attraverso un'espressione cinetica power-law. Il nuovo approccio, denominato Model-based Design of Experiment, ha come obiettivo la definizione di un modello cinetico ottimizzato attraverso una stima più accurata dei parametri cinetici e l'individuazione nello spazio multidimensionale dei punti in cui il modello risulta più attendibile.

L'analisi ha come risultato la definizione di un insieme di nuovi punti sperimentali all'interno di cui il modello cinetico utilizzato è più affidabile.

La procedura del Model-based Design of Experiment è stata implementata con un codice di proprietà del Politecnico di Milano e consente in generale, tramite un approccio matematico, di:

- verificare la validità di diversi modelli eventualmente presi in esame;
- valutare in maniera ottimizzata i parametri cinetici sulla base di dati sperimentali;
- individuare la legge matematica che meglio rappresenta il modello cinetico del reattore così da utilizzarlo per la progettazione di campagne sperimentali future.

Il modello utilizzato nell'analisi Model based-DoE è il modello power law già selezionato.

Per la scelta degli esperimenti necessari all'ottimizzazione del modello è stato anzitutto necessario procedere all'ottimizzazione della legge cinetica. A tale scopo è stata utilizzata una libreria sviluppata ad hoc e denominata "BzzNonLinearRegression class" che implementa alcuni criteri di ottimizzazione ritenuti più idonei al caso in esame e basati su una regressione non lineare dei dati sperimentali. La regressione non lineare consente di evitare la sovrapposizione di punti sperimentali tipica dei criteri di selezione classici (basati su metodi di regressione lineare). La classe "BzzNonLinearRegression" necessita di alcuni input, fra cui il numero dei modelli a confronto (nel nostro caso 1 il solo il modello power-law), la matrice dei valori di input iniziali, la matrice delle concentrazioni sperimentali di uscita e infine il modello utilizzato per il calcolo delle concentrazioni.

Attraverso la minimizzazione della somma degli scarti quadratici (funzione SSE -Sum Squared Error performance function) sono stati ottimizzati i parametri cinetici del modello power-law.

Nella tabella 7.1 seguente sono riportati i risultati dell'ottimizzazione raggiunta:

Tabella 7.1. Parametri ottimali (riformulati) del modello di reazione power-law ottenuti con il metodo dei minimi quadrati.

Parameter	Numerical Value
A_D	1.1624e+5
Ea_D	3.1299e+3
α	1.362
β	-1.152
r in $[\text{mol}/\text{m}^3/\text{h}]$, P_i in $[\text{kPa}]$	

Con la nuova legge cinetica (*optimized SSE function*) si riesce a rappresentare al meglio il dominio sperimentale rispetto alla prima analisi di DoE (*classical SSE function*), così come evidenziato nella tabella 7.2 seguente:

Tabella 7.2. Confronto delle conversioni di uscita utilizzando diversi metodi di regressione dei dati sperimentali.

Experimental Run	Optimized SSE function	Classical SSE function	Experimental
SO ₂ Conversion			
1	0.3442	0.3982	0.3246
2	0.2734	0.3384	0.2713
3	0.4601	0.4933	0.4579
4	0.2551	0.2843	0.3502
5	0.2485	0.2790	0.3418
6	0.2317	0.2655	0.2744
7	0.1827	0.1855	0.1712
8	0.1754	0.1802	0.1688
9	0.1669	0.1740	0.1645
10	0.6485	0.6513	0.6820
11	0.5174	0.5424	0.5096

A valle della regressione per la determinazione dei parametri del modello, è stato affrontato il design of experiment vero e proprio. La procedura ha permesso di individuare nuovi punti sperimentali ottimali in modo da migliorare ulteriormente la stima dei parametri cinetici già ottenuti. La funzione sviluppata in C++ utilizzata per l'identificazione di nuovi punti sperimentali è denominata *LeastSquaresAnalysisAndExperimentsSearch*. Essa richiede due input, ossia i vettori contenenti i valori massimi e minimi dell'intervallo di variazione delle variabili indipendenti. Per determinare tale intervallo di variazione (e quindi i vettori) sono stati adottati due approcci:

→ selezione degli intervalli nel campo esteso-reale (Tabella)

→ Tabella 7.3. Dominio di dati di input reale.

	Minimum	Maximum
SO ₂ [kg/h]	0.023	0.256
O ₂ [kg/h]	0.019	0.210
N ₂ [kg/h]	0.874	3.596
Temperature [°C]	314.85	450

→ selezione degli intervalli del dominio sperimentale (sottoinsieme del precedente) (Tabella)

Tabella 7.4. Dominio di dati di input sperimentale.

	Minimum	Maximum
SO ₂ [kg/h]	0.083	0.254
O ₂ [kg/h]	0.042	0.210
N ₂ [kg/h]	3.234	3.575
Temperature [°C]	314.85	377.3

I risultati della ricerca di nuovi punti sperimentali è riportato di seguito (Tabella).

Tabella 7.5. Nuovi dati di input per la campagne future (ottimizzati).

SO ₂ [kg/h]	O ₂ [kg/h]	N ₂ [kg/h]	T [°C]
0.256	0.019	0.874	450
0.256	0.210	3.596	450
0.023	0.210	0.874	450
0.256	0.210	3.596	450

a) a partire dal dominio esteso

SO ₂ [kg/h]	O ₂ [kg/h]	N ₂ [kg/h]	T [°C]
0.254	0.042	3.234	377.3
0.254	0.210	3.575	377.3
0.083	0.210	3.575	314.85
0.254	0.210	3.575	377.3

b) a partire dal dominio sperimentale

Si nota immediatamente che i nuovi punti ottenuti da sottoporre a sperimentazione appartengono ai confini del dominio di sperimentazione (Tabella - a e b) e questo è in linea con la necessità di studiare anzitutto il processo in corrispondenza dei confini sperimentali. Sviluppi futuri del lavoro di Model-based DoE riguarderanno l'ampliamento del dominio di validità del modello.

8 Analisi dinamica della colonna di assorbimento

Come già evidenziato, la sezione di assorbimento lavora in modalità semi-batch vista la presenza del ricircolo della soluzione acida dal fondo colonna, e le variabili di processo tempovarianti che la caratterizzano. Pertanto al fine di studiare il comportamento della colonna, è stato implementato, su un simulatore commerciale denominato SimSci DYNsim (della Schneider Electric), il modello dinamico della sezione di assorbimento (il cui schema è riportato in Figura). L'obiettivo dell'analisi dinamica è quello di predire il tempo necessario per la produzione di acido solforico di grado commerciale così da capire la fattibilità del processo su scala dimostrativa o industriale. E' stata inoltre condotta una analisi a partire dai dati sperimentali che ha consentito di riscontrare alcuni problemi operativi.

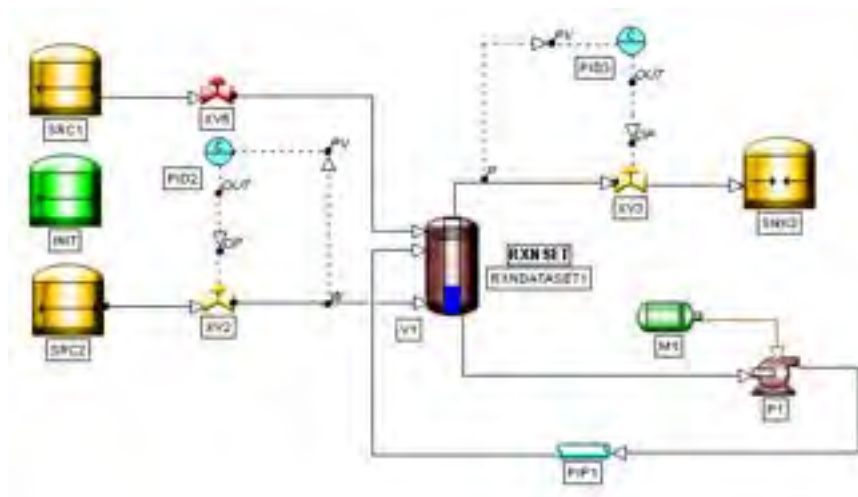


Figura 8.1. Modello della colonna sviluppato con SimSci DYNsim.

L'ipotesi alla base del modello è che la reazione di assorbimento della SO_3 in H_2O possa considerarsi completa e istantanea. Questo ha consentito, in prima approssimazione, di modellizzare la colonna reattiva con un serbatoio dove avviene la reazione chimica per intimo contatto tra il liquido e il gas e con una conversione unitaria. Per le proprietà del liquido è stata utilizzata la libreria Electrolyte NRTL (presente anche in Aspen) mentre per le proprietà del gas è stato adottato un modello di gas ideale. La temperatura media di funzionamento dell'unità è stata posta a 40°C (come registrato sperimentalmente). Questo valore è un valore di progetto ragionevole considerando che nonostante l'esotermicità della reazione di assorbimento, il liquido che viene ricircolato ha una portata molto alta pari a $0.54 \text{ m}^3/\text{h}$ rispetto alla corrente gassosa. La massa di liquido di partenza, costituito da acqua pura, è pari a 10 kg.

Il processo è stato anche implementato in Aspen (

Figura) con la differenza che Aspen consente di analizzare la dinamica a partire da condizioni di stazionario, atipiche per un processo di natura discontinua. Tuttavia utilizzando l'operatore matematico "recycle" di Aspen e "aprendo" il circuito di ricircolo della soluzione, è stato possibile studiare la dinamica calcolando per iterazioni successive una serie di stati stazionari del processo.

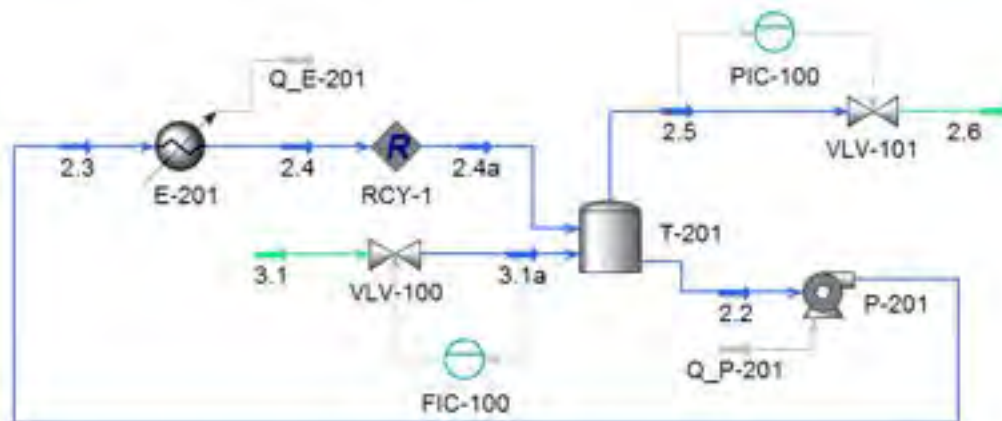


Figura 8.2. Modello della colonna sviluppato con Aspen.

Poiché la miscela gassosa contenente la SO_3 in ingresso alla colonna di assorbimento è molto diluita, i tempi per la produzione di acido solforico commerciale sono dell'ordine delle centinaia di ore con un grosso aggravio di tempo anche dal punto di vista computazionale del modello.

Dall'analisi dei risultati dei due simulatori, emerge che la concentrazione dell'acido è controllata da due fenomeni concomitanti: la reazione di assorbimento della SO_3 in acqua (istantanea) e l'evaporazione dell'acqua alla temperatura di funzionamento. In particolare al diminuire dell'evaporazione, aumenta la velocità di produzione di acido solforico. La produzione dell'acido solforico non è lineare con il tempo così come riportato in Figura :

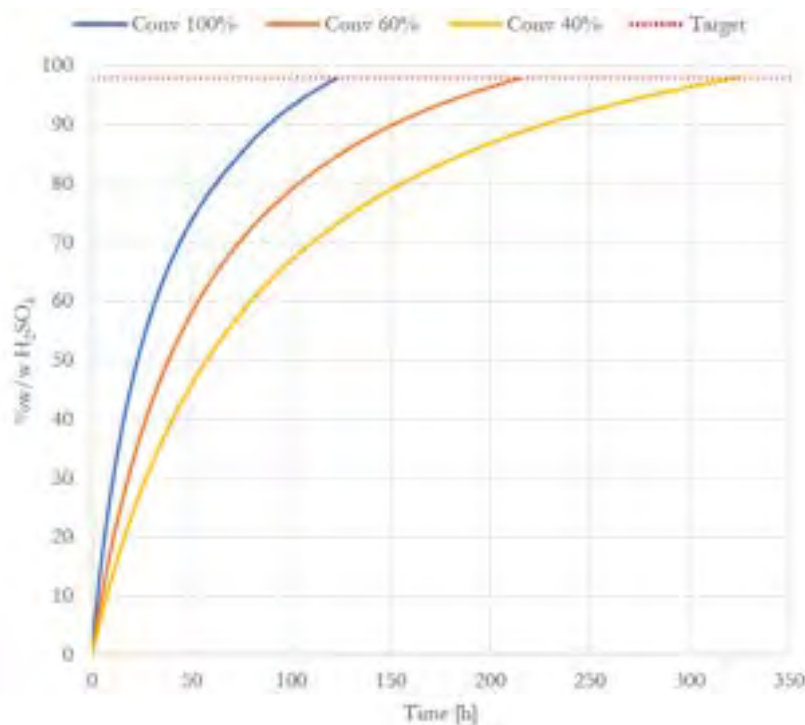


Figura 8.3. Profilo temporale di concentrazione dell'acido solforico vs tempo e conversione di SO_2 .

All'aumentare della conversione dal 40% al 60 %, il tempo necessario per produrre acido solforico di grado commerciale (98 %wt H₂SO₄) passa da circa 350 ore a 120 ore. I tempi risultano comunque elevati. Potrebbero essere abbattuti partendo da soluzioni di acido più concentrato disponibili in commercio (36 % wt H₂SO₄ o 78% wt H₂SO₄).

L'analisi dei dati sperimentali di densità, pH e temperatura della colonna di assorbimento hanno messo in luce due criticità:

- il trascinamento e l'evaporazione dell'H₂O dalla colonna;
- il decremento della densità delle soluzione acida da un giorno di sperimentazione al successivo, come evidenziato dal grafico

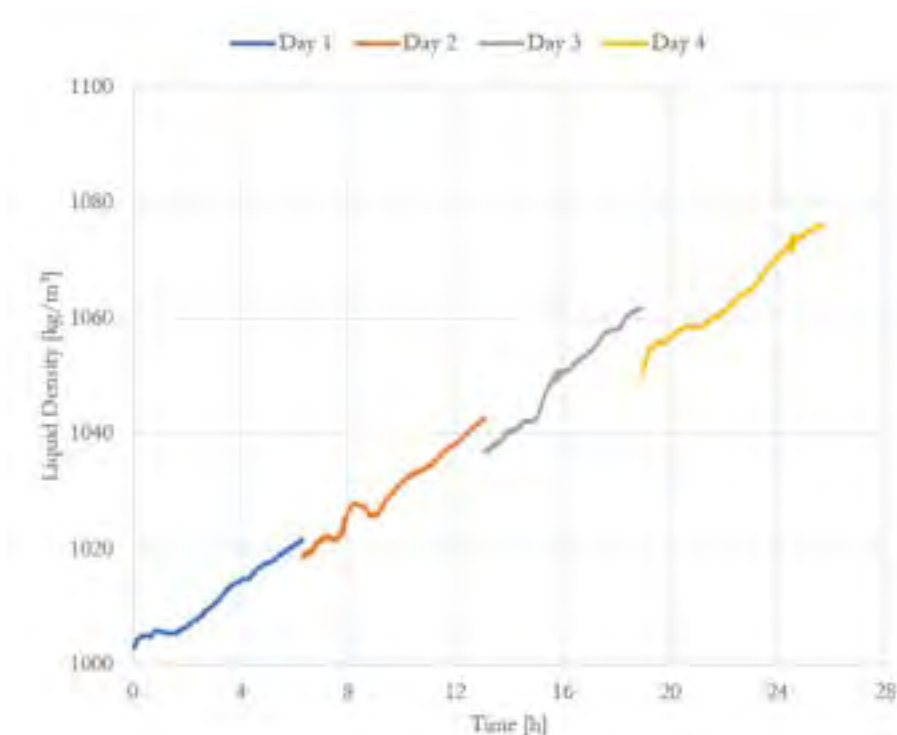


Figura 8.4. Andamento sperimentale della densità della soluzione acida vs tempo.

Il trascinamento dell'acqua potrebbe essere eliminato installando nella parte alta della colonna una demister. L'evaporazione potrebbe essere diminuita agendo sullo scambiatore a piastre per il raffreddamento della soluzione di ricircolo.

Per quanto riguarda l'andamento della densità in funzione del tempo, sono stati supposti tre possibili cause: la presenza di sali dissolti nell'acqua, micro-perdite di acqua nel circuito e interazione della soluzione con l'atmosfera a impianto fermo.

9 Conclusioni

L'obiettivo primario dell'impianto IOSTO è valorizzare le specie gassose ossidate dello zolfo contenute in una corrente di fumi di combustione esausti producendo acido solforico di grado commerciale. In questo modo verrebbero azzerati i costi di smaltimento dei reflui prodotti dai tradizionali impianti Desox.

In questa annualità è stato sviluppato un modello dell'impianto IOSTO implementato su Aspen Hysys e validato con i dati sperimentali raccolti. La messa a punto di un modello di simulazione è stata necessaria considerata la natura innovativa del processo. Per la definizione e l'implementazione del modello è stata utilizzata una tecnica di analisi all'avanguardia di tipo statistico e denominata Design of Experiment che ha consentito da una parte di definire sperimentalmente e ottimizzare i parametri del modello e dall'altra di individuare un nuovo set di esperimenti finalizzati al miglioramento delle performance dell'impianto pilota. Lo studio svolto consentirà di studiare la fattibilità su scala commerciale del processo attraverso la realizzazione di test sperimentali programmati ad hoc.

Il reattore catalitico di ossidazione SO_2 - SO_3 che opera in regime chimico (essendo la reazione controllante l'ossidazione sulla superficie del catalizzatore) ha rappresentato la sezione critica del processo in virtù del complesso meccanismo cinetico legato alla eterogeneità (gas –solido) del sistema. In una prima fase il reattore è stato modellizzato come un reattore pseudo-omogeneo monodimensionale utilizzando una legge cinetica ottenuta dalla letteratura. Tale approccio ha evidenziato la necessità di adottare un modello ad hoc per l'impianto e tramite un procedimento a step, è stata definita una espressione cinetica di tipo power-law che è stata validata con i dati sperimentali.

La definizione e validazione di un modello in-house svolte con l'ausilio della tecnica del design of experiment hanno permesso di valutare i parametri cinetici del modello in modo ottimizzato, di individuare delle migliorie da implementare sull'impianto e di definire un set di esperimenti da eseguire nelle future campagne.

È stata anche simulato dinamicamente il comportamento della colonna di assorbimento. Ciò ha permesso, di valutare, in funzione della conversione della SO_2 , tempi di produzione dell'acido solforico dell'ordine delle centinaia di ore partendo da soluzioni acquose o molto diluite. I tempi di produzione risulterebbero inferiori partendo da soluzioni acide più concentrate disponibili in commercio (ad es 36% wt/wt H_2SO_4). È pertanto necessario svolgere ulteriore attività sperimentale in tal senso.

In linea con i risultati raggiunti in questa annualità, gli sviluppi futuri dell'attività su IOSTO potrebbero essere:

- ottimizzare ulteriormente il modello del reattore catalitico all'interno del dominio di simulazione individuato tramite il design of experiment;
- portare a termine i test sperimentali sulla base dei risultati del model based –design of experiment;
- progettare test sperimentali con catalizzatori commerciali a base di V_2O_5 .
- studiare una strategia per migliorare le rese e i tempi di produzione dell'acido solforico partendo da soluzioni acide concentrate e minimizzando le perdite di acqua per evaporazione e trascinamento dalla colonna;
- predisporre lo studio economico di fattibilità per lo scaling up su dimensioni industriali;
- estendere il processo di IOSTO a correnti di gas esausti non necessariamente di ossicombustione.

A partire dalle evidenze sperimentali e vista la natura innovativa dell'impianto, risulta necessario un upgrading del processo che, nonostante ciò, rappresenta una valida prospettiva in quanto combina aspetti strategici quali quelli legati alla produzione di un chemical commercializzabile e la produzione di una corrente di CO_2 concentrata da inviare, senza ulteriori trattamenti, allo stoccaggio geologico.

10 Bibliografia

- Sperimentazione di una sezione di recupero di acido solforico da fumi di ossicombustione; Frau C., Loria E., Poggi F.; September 2016.
- Realizzazione della sezione di recupero di H₂SO₄ e prove funzionali; Frau C., Loria E.; September 2016.
- Technical Documents of IOSTO Process; Sotacarbo S.p.A, HySyTech s.r.l.; from 2015 to 2017.
- Catalyst Specification Sheet; Clariant; 2012.
- Kinetics of the Catalytic Oxidation of Sulphur Dioxide; B. Davidson; A.I.Ch.E. Journal; 1964.
- Experimental and kinetic study of SO₂ oxidation on a Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst; T. Hamzehlouyan et al.; Applied Catalysis B: Environmental; 2014.
- Kinetic modeling of sulphur deactivation of Pt/BaO/Al₂O₃ and BaO/Al₂O₃ NO_x storage catalyst; J. Dawody; Applied Catalysis B: Environmental; 2007.
- Aspen HYSYS Simulation of Sulphuric Acid Plant; S. T. Sultana et al.; Journal of Chemical Engineering; 2011.
- Chemical Reactor Analysis and Design; Froment, Bishoff, De Wilde; 2011.
- Fixed-Bed Reactor Design and Diagnostics; H. F. Rase; 1990.
- Elements of Chemical Reaction Engineering, fourth ed., Pearson Education Inc.; H. S. Fogler; 2006.
- Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors; D. E. Mears; 1971.
- Interpolation and regression models for the chemical engineer; G. Buzzi-Ferraris, F. Manenti; 2010.
- Statistical methods in research and production; O. L. Davies; 1957.
- Theory of Optimal Experiments; V. V. Fedorov; Academic Press, New York, 1972.
- Kinetic Model Development for Dehydration of 2,3-Butanediol to 1,3-Butadiene and Methyl Ethyl Ketone over an Amorphous Calcium Phosphate Catalyst; D. Song; Industrial and Engineering Chemistry Research; 2016.
- Development of a kinetic model for hydrogen production from phenol over Ni-Co/ZrO₂ catalyst; W. Nabgan et al.; Journal of Environmental Chemical Engineering; 2016.
- Kinetics and mechanistic aspects for CO₂ reforming of methane over Ni based catalyst; Y. Kathiraser et al.; Chemical Engineering Journal; 2015.
- Kinetics of dimethyl ether oxidation over Pt/ZSM-5 catalyst; C. Deng et al.; Catalysis Communications; 2016.