

**ENEA**

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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

**RICERCA SISTEMA ELETTRICO**

## **Sperimentazione di diversi sorbenti nel processo di desolforazione a caldo**

**Caterina Frau**



**Report RSE/2009/203**



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Sperimentazione di diversi sorbenti nel processo di  
desolforazione a caldo

*Caterina Frau*

## SPERIMENTAZIONE DI DIVERSI SORBENTI NEL PROCESSO DI DESOLFORAZIONE A CALDO

Caterina Frau (SOTACARBO)

Marzo 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone. Sviluppo di tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

**Accordo di collaborazione tra ENEA e SOTACARBO per l'attività di ricerca dal titolo**  
***“Tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con***  
***cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>”***

nell'ambito del tema di ricerca 5.2.5.2.

“Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone” dell'accordo di programma MSE-ENEA

## Rapporto tecnico

### Attività 5.2.5.2.- D

# Sperimentazione di diversi sorbenti nel processo di desolforazione a caldo

<b>Eseguito da:</b>	<b>Caterina Frau</b>	
<b>Verifica</b>	<b>Alessandra Madeddu</b>	
<b>Supervisione</b>	<b>Carlo Amorino</b>	

## **INDICE**

<i>Premessa</i> .....	3
<b>PARTE PRIMA - PROCESSO SPERIMENTALE: MATERIALI E METODO</b> .....	<b>4</b>
<i>Introduzione</i> .....	5
<b>1. IPOTESI DI BASE DEL PROGETTO DELLE APPARECCHIATURE DI LABORATORIO</b> .....	<b>7</b>
• 1.1 Schema generale di funzionamento.....	7
• 1.2 Composizione dei gas impiegati .....	8
• 1.3 Materiale sorbente .....	11
<b>2. IL SISTEMA DI ALIMENTAZIONE DEI GAS</b> .....	<b>16</b>
<b>3. IL SISTEMA DI RISCALDAMENTO</b> .....	<b>22</b>
<b>4. SCARICO DEL GAS</b> .....	<b>24</b>
<b>5. DIMENSIONAMENTO DEL REATTORE</b> .....	<b>25</b>
• 5.1 Tipologia del reattore .....	25
• 5.2 Dimensionamento del letto fisso reagente .....	25
• 5.3 Portata del gas.....	28
• 5.4 Free board.....	29
• 5.5 Condotti di input e output.....	29
• 5.6 Scelta del materiale e realizzazione.....	31
<b>6. IL SISTEMA DI ANALISI DEI GAS</b> .....	<b>35</b>
• 6.1 Prelievo del gas .....	35
• 6.2 Gascromatografia .....	35
<b>PARTE SECONDA - CAMPAGNA SPERIMENTALE E RISULTATI</b> .....	<b>39</b>
<i>Introduzione</i> .....	40
<b>1. ALLESTIMENTO DEL LABORATORIO PER LA SPERIMENTAZIONE SULLA DESOLFORAZIONE A CALDO</b> .....	<b>41</b>
• 1.1 Fornitura dei materiali.....	41
• 1.2 Ottimizzazione del lay-out dell'unità di sperimentazione .....	43
<b>2. FASE SPERIMENTALE</b> .....	<b>44</b>
• 2.1 Prova del sistema di riscaldamento .....	45
• 2.2 Prova in bianco.....	46
• 2.3 Procedura sperimentale .....	53
• 2.4 Prove di desolforazione.....	53
<b>3. RISULTATI E DISCUSSIONE</b> .....	<b>62</b>
<b>PARTE TERZA – MODELLO MATEMATICO</b> .....	<b>64</b>

<i>Introduzione</i> .....	<b>65</b>
<b>1. APPROCCIO MODELLISTICO</b> .....	<b>66</b>
• 1.1 Il modello fisico .....	66
• 1.2 Il modello matematico .....	67
• 1.3 Il procedimento di calcolo .....	68
• 1.4 Stima di alcuni parametri .....	69
• 1.5 Il programma di calcolo .....	70
<b>2. ACQUISIZIONE DEI DATI SPERIMENTALI</b> .....	<b>71</b>
<b>3. DISCUSSIONE DEI RISULTATI E CONCLUSIONI</b> .....	<b>75</b>

## Premessa

Il presente rapporto è stato sviluppato a fronte dell'Accordo di collaborazione tra ENEA e SOTACARBO S.p.A. stipulato il 26 marzo 2008, Prot. N. ENEA/2008/19034/TER. In particolare il lavoro riguarda l'attività D *“Attività sperimentali sul processo di desolfurazione”* relativo al Tema di Ricerca Area Carbone n° 5.2.5.2 *“Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”*.

Obiettivo dell'attività è quello di studiare, realizzare e caratterizzare l'efficienza del sistema di depurazione dall'H<sub>2</sub>S che risponde alle esigenze di alta depurazione e contemporaneamente assicura un alta efficienza energetica del processo globale di gassificazione del carbone in cui è stato inserito.

Il presente rapporto tecnico è stato articolato come segue:

- Parte prima che definisce le metodiche delle attività sperimentali, strumentazione e materiali utilizzati;
- Parte seconda relativa alle attività sperimentali ed elaborazione dei dati sperimentali
- Parte terza riguardante il modello matematico.

## **PARTE PRIMA - Processo sperimentale: materiali e metodo**

## Introduzione

Al fine di rispettare i tempi ed i costi previsti nell'accordo di collaborazione, oggetto delle attività di sperimentazione di seguito descritte, si è proceduto alla realizzazione di una sezione di desolforazione in laboratorio, modificando il programma iniziale che prevedeva l'impiego delle apparecchiature della piattaforma pilota del Centro Ricerche Sotacarbo.

La scelta è stata dettata principalmente dalla impossibilità di:

- utilizzare l'impianto sperimentale per via delle operazioni di collaudo attualmente in corso, che si sono protratte oltre i tempi previsti e che hanno comportato peraltro la necessità di interventi impiantistici per ottimizzarne la configurazione;
- effettuare, in questa fase, modifiche al desolforatore in impianto, per ridurre i tempi ed i costi di sperimentazione, che sarebbero andati ben oltre quelli previsti.

Ai fini dell'allestimento della sezione sperimentale, è stato equipaggiato il laboratorio di "Analisi gas" facente parte del Centro Ricerche Sotacarbo. La scelta è motivata dalla presenza in tale laboratorio di un mobile dotato di cappa chiusa per aspirazione, di dimensione adatta a contenere l'attrezzatura necessaria allo svolgimento dell'attività sperimentale, che consente quindi l'esecuzione delle prove assicurando un elevato mantenimento delle condizioni di sicurezza.

Sulla base dello studio inerente gli aspetti teorici del processo di desolforazione a caldo, e dopo aver affrontato gli aspetti progettuali e realizzativi della corrispondente sezione nell'impianto Sotacarbo, in questa prima parte verranno riassunte le ipotesi e i criteri di scelta che sono state adottati durante la fase di dimensionamento delle apparecchiature necessarie alla esecuzione delle campagne sperimentali in laboratorio, e verrà presentato il lavoro di installazione di queste.

Dapprima verrà illustrato lo schema generale del circuito realizzato, quindi sarà analizzato singolarmente ogni singolo componente e verranno riportate, per ognuno, oltre alle caratteristiche tecniche, la procedura seguita per la realizzazione, gli eventuali problemi sorti e le soluzioni adottate.

Nel corso del lavoro è stato necessario modificare l'idea progettuale originaria ogni qual volta si è presentata una situazione in cui le previsioni teoriche non trovavano possibile riscontro nella realtà. La risoluzione dei problemi è scaturita spesso in un processo di progressivo adattamento, durante il quale il progetto originale si è trasformato poco a poco.

Nelle pagine seguenti verranno ripercorse le tappe evolutive principali e verrà presentata la configurazione definitiva, che dovrebbe rappresentare la migliore soluzione, o più propriamente, il miglior compromesso fra la necessità di risolvere il problema in maniera soddisfacente e le esigenze reali di realizzazione.

Il risultato di questo processo di progettazione è un piccolo impianto che, grazie all'esperienza accumulata in queste fasi del lavoro, potrà essere modificato ed adattato alle esigenze che potranno presentarsi.

## 1. Ipotesi di base del progetto delle apparecchiature di laboratorio

L'obiettivo della realizzazione della sezione di desolfurazione da laboratorio è quello di effettuare prove sperimentali di reazione gas-solido, in condizioni di temperatura e pressione appropriate, che permettano di ottenere risultati estrapolabili su scale maggiori, in particolare di poter caratterizzare dal punto prestazionale i sorbenti di desolfurazione in previsione del loro utilizzo nei reattori dell'impianto della piattaforma pilota Sotacarbo.

Con questa finalità si è scelto di procedere al dimensionamento e all'allestimento di una sezione di desolfurazione ad alta temperatura, in cui il fulcro del sistema è rappresentato da un reattore a letto fisso.

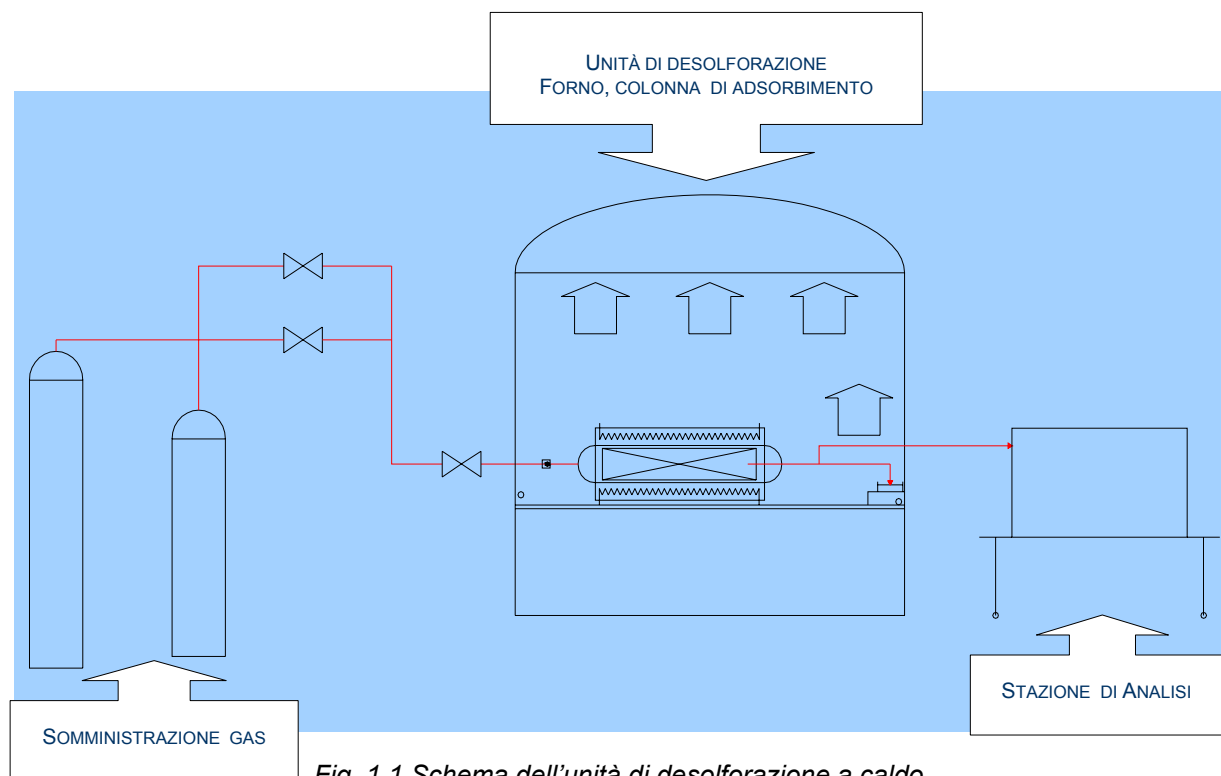
Si è optato per la realizzazione di un reattore che lavori in desolfurazione ad alta temperatura e pressione atmosferica, in vetro pyrex.

### • 1.1 Schema generale di funzionamento

L'unità di desolfurazione da laboratorio è costituita da un circuito aperto a pressione atmosferica alimentato da gas in bombole attraverso un sistema di adduzione provvisto di controllore di flusso. La depurazione della corrente gassosa avviene in un reattore a letto fisso, il cui riempimento è costituito da materiale solido sorbente. Per garantire le previste condizioni termiche, il reattore è collocato all'interno di un forno da laboratorio. A valle del reattore il gas è inviato ad una washing bottle in cui viene fatto gorgogliare in una soluzione acquosa di soda, che permette la segregazione chimica in fase liquida della residua parte dell'inquinante presente.

L'intero circuito è stato pensato e dimensionato per lavorare a temperature fino a 500°C e pressione atmosferica.

Uno schema della sezione di desolfurazione, in cui sono rappresentati, in maniera semplificata, i vari componenti che si è supposto siano necessari al funzionamento del sistema, è riportato nella fig. 1.1.



## • 1.2 Composizione dei gas impiegati

La composizione del flusso gassoso in arrivo al reattore ne influenza le proprietà fisiche, come densità e viscosità, la cui determinazione è necessaria per poter eseguire un confronto tra i dati ottenuti con il presente lavoro e i dati di letteratura o quelli reperiti durante l'attività in impianto.

Nel processo di desolfurazione, inizialmente era stata presa in considerazione la possibilità di utilizzare una miscela di gas fittizia, in grado di simulare un syngas derivante da gassificazione di carbone ad alto tenore di zolfo, per esempio un carbone di tipo Sulcis. Una prima ipotesi sulla composizione della miscela di gas è stata effettuata sulla base dei dati ottenuti da bilanci di massa eseguiti sul gassificatore Ansaldo (DIMECA, Sotacarbo, 2004), riportati nella seguente tabella 1.1:

<b>Carbone tipo Sulcis (Hi = 21.3 MJ/kg)</b>			
Temperatura di gassificazione [°C]	800	900	1000
Composizione syngas (sul secco) [%vol]			
CO	0.3171	0.3210	0.3235
CO <sub>2</sub>	0.0235	0.0205	0.0187
H <sub>2</sub>	0.1946	0.1952	0.1940
N <sub>2</sub>	0.4126	0.4123	0.4129
CH <sub>4</sub>	0.0316	0.0303	0.0302
H <sub>2</sub> S	0.0151	0.0150	0.0150
COS	0.0008	0.0008	0.0008
Ar	0.0049	0.0049	0.0049
H <sub>2</sub> O	0.0687	0.0701	0.0717

*Tab. 1.1: Composizione del syngas da gassificazione di carbone Sulcis, ottenuta tramite risoluzione delle equazioni di bilancio di massa eseguito sul gassificatore Ansaldo (DIMECA, Sotacarbo, 2004)*

Come si può notare, le specie predominanti risultano:

- monossido di carbonio;
- idrogeno;
- azoto;
- vapore;
- solfuro di idrogeno (quest'ultimo basilare per il processo considerato).

Tutte le altre sostanze sono invece di minor conto, tanto che, in una composizione semplificata, possono venire indicate genericamente come "altre specie" oppure possono venire addirittura trascurate, almeno in prima ipotesi, sommando il loro contributo a quello dell'azoto.

Individuati i componenti più significativi del syngas considerato, la scelta si è orientata verso la fornitura, in diversi contenitori, delle varie specie chimiche necessarie alla composizione del gas di simulazione, riportata in tabella 1.2. Questa soluzione garantisce, infatti, una grande flessibilità nella preparazione della miscela, la quale può essere variata a discrezione dell'utilizzatore, permettendogli di analizzare il

comportamento dell'impianto nelle diverse condizioni di alimentazione. Il forte inconveniente causato da una scelta come questa, rispetto all'acquisto di miscele già pronte, è legato alla necessità di trovare una metodologia che permetta di miscelare il gas nelle proporzioni desiderate.

COMPONENTE	[%VOL]
CO	30
H <sub>2</sub>	18.5
N <sub>2</sub> (comprensivo delle specie minori)	56
H <sub>2</sub> S	1.5
H <sub>2</sub> O	7

Tab. 1.2: Composizione ipotizzata per il gas di simulazione

Da indagini di mercato, la realizzazione pratica di un tale sistema è risultata però estremamente onerosa, per cui si è scelto in seconda istanza di considerare una miscela bicomponente H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub>, con H<sub>2</sub>S in diluizione al 1,5 %vol. Una tale decisione ha trovato comunque conforto sulla base di numerosi lavori riportati in letteratura, in cui le fasi sperimentali sulla desolforazione sono eseguiti utilizzando miscele di H<sub>2</sub>S in sostanza gassosa inerte.

Al momento, pertanto, l'attenzione durante le prove sperimentali è concentrata sul comportamento del sorbente relativamente alla presenza del solo solfuro di idrogeno, rimandando al futuro la valutazione circa le possibili influenze di altri composti (es. altri contaminanti o vapore d'acqua) sul processo di desolforazione a caldo.

Si è inoltre presentata la difficoltà di poter disporre di una centralina di mescolamento commerciale con cui ottenere la voluta diluizione di H<sub>2</sub>S nel gas, in quanto estremamente bassa, e il costo di una apparecchiatura realizzata ad hoc si è preannunciato estremamente elevato. Non essendo stato possibile trovare una soluzione economicamente adottabile, in ultima analisi, si è deciso di utilizzare per l'esecuzione delle prove sperimentali miscele della composizione voluta realizzate industrialmente.

La miscela, preparata con metodo gravimetrico da SIAD Società Italiana Acetilene e Derivati, è stata fornita in bombole di capacità unitaria pari a 7,5 m<sup>3</sup>, volume 50 l e pressione 150 bar (abs). Ogni bombola è corredata del proprio certificato di analisi.

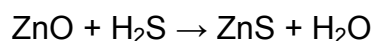
Per consentire inoltre lo svolgimento delle fasi di *purge* (inertizzazione del sistema), previste prima e dopo ogni prova da effettuarsi sul reattore e sulle linee, si è provveduto all'acquisto di azoto puro, anche esso in bombole, fornito sempre da SIAD. Ogni bombola ha un volume di 50 l, è caricata a 200 bar (abs), e contiene 10 m<sup>3</sup> di gas.

### • 1.3 Materiale sorbente

Il criterio per la scelta della tipologia di adsorbenti da utilizzare nell'impianto della piattaforma pilota è stato fondato su considerazioni termodinamiche, che hanno consentito di limitare la scelta a quei composti capaci di ridurre la concentrazione di H<sub>2</sub>S nella corrente depurata al livello desiderato, alle condizioni di temperatura e pressione scelte per il processo. Lo studio termodinamico, infatti, ha permesso di calcolare la costante di equilibrio della reazione nelle condizioni operative ipotizzate, e, tramite questo valore, di determinare il campo di esistenza dei prodotti della reazione.

L'ossido di zinco ZnO è il sorbente che esibisce le migliori performances per temperature moderate, comprese nel range T = 300-540 °C. I principali vantaggi offerti dal suo utilizzo nelle reazioni di desolfurazione sono una termodinamica fortemente favorevole ed un'elevata velocità di reazione alle temperature di interesse industriale. Il suo uso è quasi esclusivamente in miscela, con addizione di composti adsorbenti od inerti.

La reazione di desolfurazione può essere espressa come segue:



A conclusione degli studi effettuati, come già esposto nel Report 5.2.5.2 C, nella sezione di desolfurazione dell'impianto Sotacarbo si è dunque deciso di utilizzare sorbenti a base di ossidi di zinco.

Essendo stato valutato il forte aspetto economico derivante dall'alto costo di mercato dei sorbenti necessari per il funzionamento della sezione di impianto, si è deciso di

procedere alla caratterizzazione prestazionale dei sorbenti nell'unità allestita in laboratorio. La sperimentazione si è svolta dunque utilizzando diversi prodotti commerciali appartenenti a questa tipologia.

Sono stati individuati tre diversi sorbenti per desolfurazione a base di ossido di zinco disponibili sul mercato:

- ActisorbS S3 (Süd-Chemie); (fig 1.2)
- Katalco 32-4 (Johnson Matthey Catalysts); (fig 1.3)
- Katalco 32-5 (Johnson Matthey Catalysts). (fig 1.4)

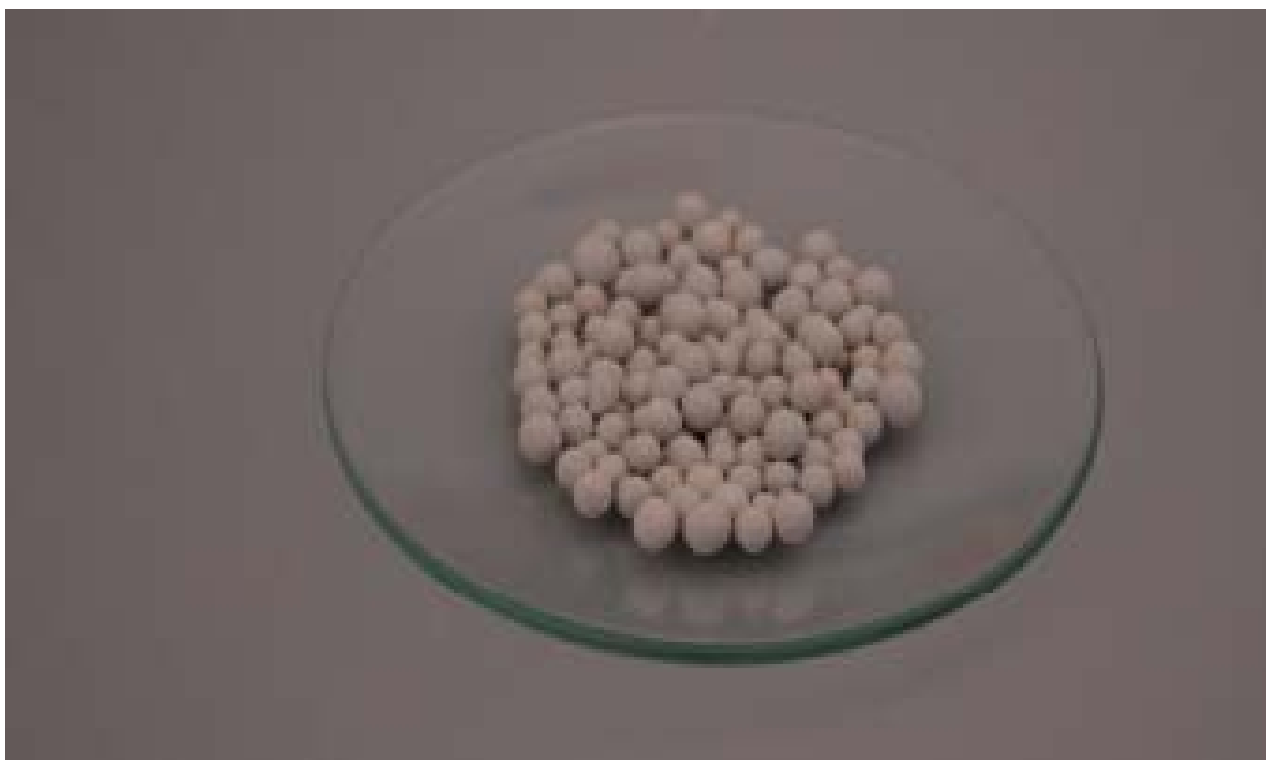
Le caratteristiche dei tre adsorbenti sono riportate in tabella. 1.3.

	<b>ACTISORBS S3</b>	<b>KATALCO 32-4</b>	<b>KATALCO 32-5</b>
<b>Produttore</b>	<b>SÜD-CHEMIE</b>	<b>JOHNSON MATTHEY CATALYSTS</b>	<b>JOHNSON MATTHEY CATALYSTS</b>
<b>Proprietà fisiche</b>			
<b>Forma</b>	Rigato estruso	Granulare	Granulare
<b>Dimensione [mm]</b>	4-4.5	-	2.8-4.75
<b>Densità [g/ml]</b>	1.09	1.1	1.4
<b>Area superficiale [m<sup>2</sup>/g]</b>	-	-	35
<b>Volume pori [ml/g]</b>	-	-	0.26
<b>Composizione chimica (tipica)</b>			
<b>Ossido attivo [%pp]</b>	ZnO >25	ZnO >25	ZnO 92
<b>Materiale di supporto</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <10	-	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Na <sub>2</sub> O <1		(a bilancio)
<b>S pick up dichiarato [kgS/m<sup>3</sup>]</b>	-	400	340

Tab.1.3: Proprietà fisiche e chimiche di sorbenti commerciali a base di ZnO



*Fig. 1.2: Actisorb S3 (Süd Chemie)*



*Fig. 1.3: Katalco 32-4 (Johnson Matthey Catalyst)*



*Fig. 1.4: Katalco 32-5 (Johnson Matthey Catalyst)*

## 2. Il sistema di alimentazione dei gas

I gas da somministrare al sistema sono stoccati in pressione (circa 150 - 200 bar abs) all'interno di bombole, le quali sono ancorate, per motivi di sicurezza, su una rastrelliera e poggiate su apposito basamento situato all'esterno dell'edificio che ospita il laboratorio. Il sistema di erogazione prevede due quadri di decompressione (uno per ogni tipologia di gas) e un collettore valvolato con raccordo a "T" che permette la somministrazione o di gas miscela per la fase operativa di desolforazione, o di N<sub>2</sub> per la fase di *purge*. A valle del collettore è stata realizzata una linea di distribuzione unica in inox AISI 316L D10, con flussometro e valvola di intercetto posizionati nella parte finale della linea, in entrata al reattore. In figura 1.5 è riportato uno schema della stazione di somministrazione dei gas.

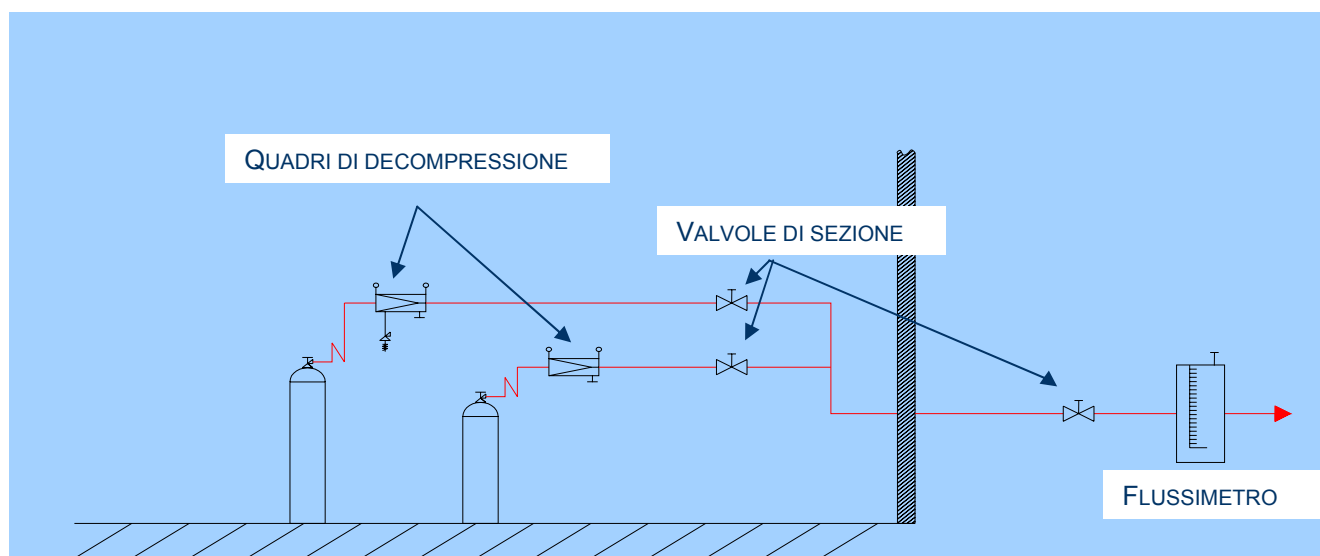


Fig.1.5: Schema della stazione di stoccaggio, erogazione e controllo dei gas

La decisione di collocare le bombole dei gas all'esterno dell'edificio che ospita il laboratorio, è nata da considerazioni inerenti la normativa di sicurezza dei contenitori in pressione, per la cui conservazione all'interno degli edifici prescrive particolari precauzioni, come ad esempio l'uso di armadi blindati.

Le bombole sono poggiate su un basamento in muratura, in posizione tale da non essere esposte all'azione diretta dei raggi solari per lunghi periodi. Esse sono mantenute in posizione verticale per mezzo di rastrelliere, per una maggiore precauzione di utilizzo. La rastrelliera (fig. 1.6) è utilizzata per fissare in modo stabile le bombole alla parete del luogo dove vengono stoccate, nel rispetto delle norme di sicurezza. Due selle in materiale plastico antiurto (ABS), adattabili ai vari diametri delle bombole, sono montate su di un profilato di sostegno di acciaio zincato che viene fissato a muro con appositi tasselli. Le cinghie di materiale sintetico antistrappo consentono il bloccaggio delle stesse.



*Fig. 1.6: Il sistema di ancoraggio adottato per alloggiare in sicurezza le bombole dei gas, che vengono in tale maniera bloccate in posizione orizzontale*

Le bombole così fissate sono collegate ai rispettivi quadri di decompressione tramite serpentine (fig. 1.7), di cui una realizzata in acciaio inox AISI 316L (compatibile con la miscela  $H_2S/N_2$ ) e l'altra con tubo in rame (compatibile  $N_2$ ) avvolte entrambe ad anello. La scelta del materiale è stata fatta sulla base di tabelle di compatibilità dei gas.



*Fig. 1.7: Serpentine di collegamento per la bombola contenente  $H_2S/N_2$  (foto a sinistra) e per la bombola contenente  $N_2$  (a destra)*

La corretta pressione del gas nel condotto di distribuzione è assicurata tramite il quadro di decompressione, il quale è specifico per ogni tipo di gas e permette di ridurre la pressione dal valore vigente all'interno della bombola ad un valore stabilito che si desidera nella linea di distribuzione.

Le caratteristiche dei riduttori di primo stadio a servizio delle diverse tipologie di gas presenti per la sperimentazione sono di seguito riportate.

#### Gruppo di riduzione di primo stadio (linea miscela $H_2S/N_2$ ):

- Corpo, calotta e componenti metallici a contatto del gas realizzati in acciaio inox AISI 316L, membrana in acciaio inox AISI 302;
- Volantino di regolazione con dispositivo di arresto di sicurezza per impedire il superamento della pressione nominale massima di uscita;
- Manometri di alta e bassa pressione  $\varnothing 63$  in acciaio inox AISI 316, con scala graduata in bar, conformi alla norma EN 837 con classe di precisione 1.6;
- Valvola di sfiato per sovrappressione;
- Gruppo di intercettazione AP all'ingresso con valvola di spurgo;
- Valvola di ritegno con filtro sinterizzato all'ingresso con funzione di valvola a pressione residuale;
- Valvola di intercettazione e regolazione a spillo in uscita.

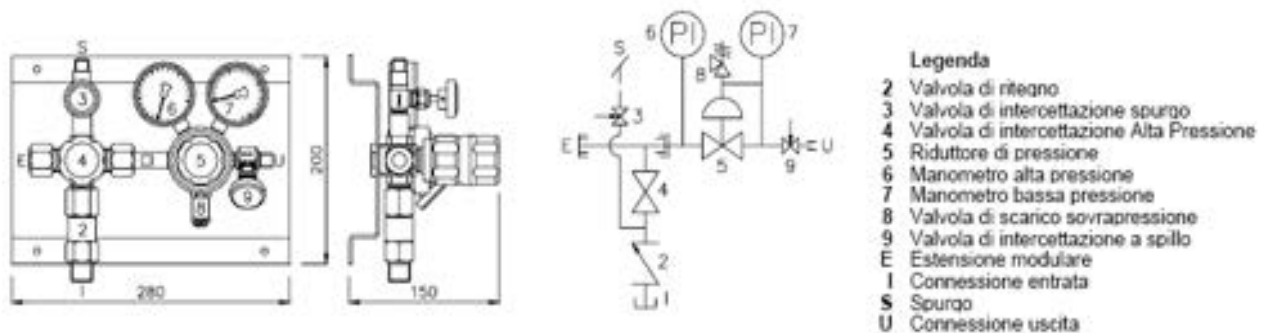


Fig. 1.8: Gruppo di riduzione di primo stadio per gas in miscela  $H_2S/N_2$

#### Gruppo di riduzione di primo stadio (linea $N_2$ ):

- Corpo, calotta e componenti metallici a contatto del gas realizzati in ottone, membrana in buna o viton;
- Volantino di regolazione con dispositivo di arresto di sicurezza per impedire il superamento della pressione nominale massima di uscita;
- Manometri di alta e bassa pressione  $\varnothing 63$  in ottone, con scala graduata in bar, conformi alla norma EN 837 con classe di precisione 1.6;
- Valvola di sfiato per sovrappressione;
- Valvola di intercettazione e regolazione a spillo in uscita.

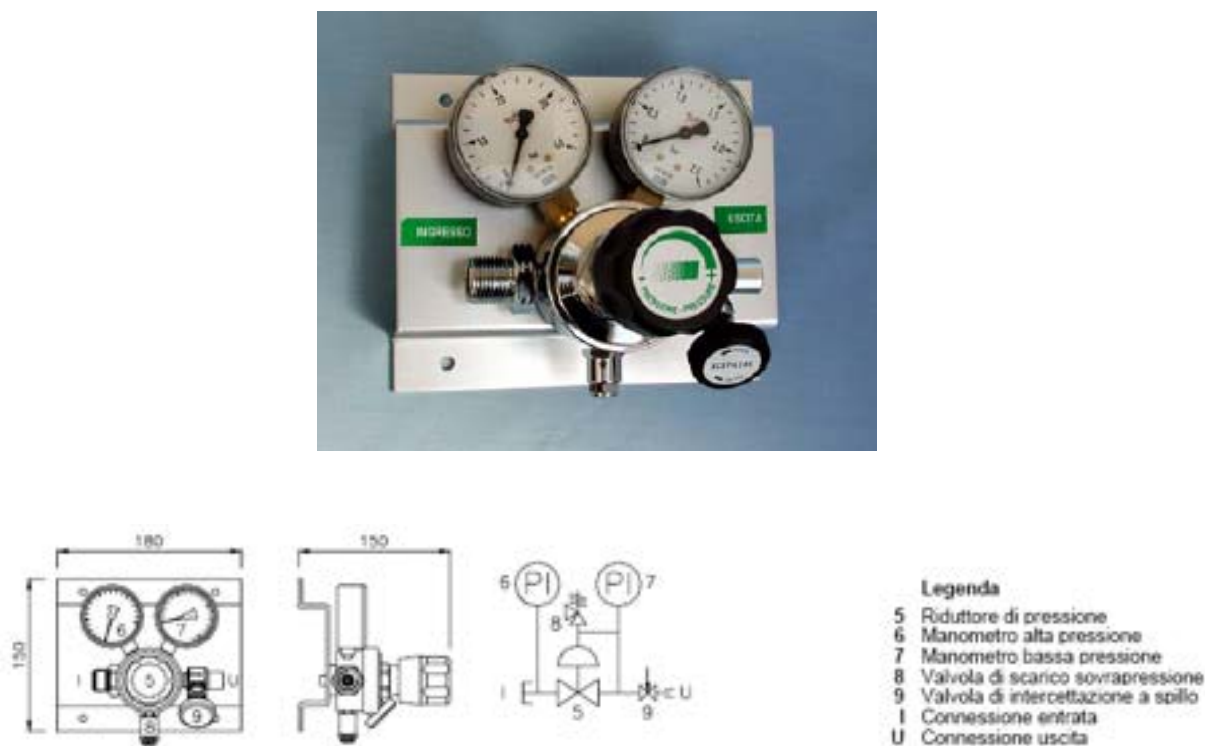


Fig. 1.9: Gruppo di riduzione di primo stadio per gas  $N_2$

Le linee di distribuzione dei gas, in uscita dai riduttori di primo stadio sono realizzate in acciaio INOX con  $\varnothing$  10mm. Esse sono raccordate tramite valvole manuali di sezione ad un collettore a "T", da cui diparte una unica linea che, tramite una ulteriore valvola sezionatrice manuale posta all'interno del laboratorio, arriva fino al punto di distribuzione del gas.

La corrente in arrivo al reattore viene misurata tramite un flussometro (La Tecnica Fluidi) in plexiglas, con galleggiante a sfera D.4 PPH, del tipo a/m-95 laterale, avente le seguenti caratteristiche tecniche:

- Attacchi:  $\frac{1}{4}$ " GM AISI 304;
- Fluido:  $N_2 + 1,5\% H_2S$
- Portata: 10-100 l/h;
- Tolleranza di precisione: +/- 5%.

Sia la fornitura del materiale e delle apparecchiature necessarie sia la esecuzione dell'impianto di distribuzione gas sono state curate dalla ditta SIAD.

### 3. Il sistema di riscaldamento

Le condizioni termiche operative necessarie allo svolgimento della reazione di desolfurazione sono garantite dalla presenza di un forno tubolare (fig. 1.10), al cui interno viene collocato il tubo di lavoro (nel presente caso costituito dal reattore di desolfurazione). Il riscaldatore, di fornitura Nabertherm, si presenta come una apparecchiatura da tavolo compatta, con corpo in lamiera strutturale d'acciaio legato di tipo inossidabile e possiede una unità di controllo e regolazione integrata. Esso garantisce il raggiungimento di una temperatura massima operativa pari a 1000°C in continuo. Gli elementi riscaldanti metallici sono disposti in spire e integrati con pasta cementizia di fissaggio. Una termocoppia di tipo S resistente all'usura si trova in una sede posta parallelamente tra il tubo di lavoro e l'elemento riscaldante. Sono riportate di seguito le specifiche tecniche della apparecchiatura.

#### Fornace tubolare mod. R 100/750/12 – Specifiche Tecniche:

- Controller B170;
- Tmax 1200°C;
- Dimensioni esterne (w,d,h) 1003×360×640 mm;
- Diametro esterno ammissibile per il tubo di lavoro: 65 mm;
- Lunghezza riscaldata: 750 mm;
- Area a temperatura costante  $\pm 5^\circ\text{C}$ : 250 mm;



*Fig. 1.10: Fornace tubolare compatta da laboratorio (Nabertherm)*

#### 4. Scarico del gas

Durante la fase operativa di desolfurazione, il flusso gassoso in uscita dal reattore ha un contenuto in  $H_2S$  di pochi  $ppm_{vol}$ . Una volta che il sorbente raggiunge le condizioni di saturazione tale concentrazione aumenta, con velocità da determinare e variabile in dipendenza dalla tipologia del sorbente, fino ad equiparare quella del flusso entrante. Il flusso gassoso uscente dal reattore viene inviato, tramite condotto in pyrex, a gorgogliare in una *washing bottle* (fig. 1.11) contenente una soluzione acquosa di NaOH 5 mol, dove l' $H_2S$  residuo viene fissato tramite assorbimento con reazione chimica.



Fig.1.11: Washing bottle (particolare)

## 5. Dimensionamento del reattore

### • 5.1 Tipologia del reattore

Il modello teorico di riferimento adottato per il reattore installato nell'unità di desolfurazione in laboratorio, è il reattore Plug Flow o a flusso a pistone.

Si definisce reattore con flusso a pistone, indicato comunemente con la sigla PFR, una struttura caratterizzata da una fluidodinamica ideale, in cui si ipotizza che l'evoluzione dei parametri della reazione avvenga solo lungo l'asse: facendo uso cioè di un'approssimazione unidimensionale, si suppone che non vi sia mescolamento all'interno del reattore. Un reattore PF, nella forma più elementare, può essere rappresentato come un tubo all'interno del quale passa il fluido reagente; per le ipotesi di mescolamento, la variazione delle grandezze che evolvono nel reattore per effetto della reazione (composizione, temperatura, etc.) avviene solo in direzione assiale. Si escludono in questo modo processi di trasporto di materia ed energia all'interno del reattore e gli scambi di calore possono avvenire solamente attraverso le pareti. Il modello teorico del PFR rappresenta un limite verso cui tende la situazione reale: in particolare, i reattori a letto fisso, pur non essendo caratterizzati da un moto con mescolamento nullo, sono comunque studiabili applicando le relazioni derivabili per i reattori con flusso a pistone.

La tipologia di reattore scelta per la realizzazione della colonna di adsorbimento della sezione in laboratorio è diretta conseguenza degli obiettivi prefissi in questo studio, cioè la caratterizzazione delle performances dei sorbenti a base di ossido di zinco commercialmente disponibili, in previsione di un loro utilizzo nella sezione di desolfurazione dell'impianto Sotacarbo, in cui il processo di adsorbimento dello zolfo viene realizzato in reattori a letto fisso.

### • 5.2 Dimensionamento del letto fisso reagente

Uno dei problemi che è stato necessario affrontare per realizzare la sezione di sperimentazione sulla desolfurazione è legato alla scelta delle dimensioni del reattore. Si

tratta infatti di una apparecchiatura di laboratorio e, di conseguenza, nella scelta delle dimensioni sono intervenuti diversi fattori che hanno riguardato:

- lo spazio dedicabile al singolo componente e agli ausiliari necessari al corretto funzionamento;
- l'esigenza di rendere il più simile possibile il processo a quello reale;
- le esigenze di operatività e di gestione, quali la maneggevolezza dei componenti, l'eventuale pericolosità legata al processo ed alle apparecchiature e le conseguenti norme e i tempi necessari allo svolgimento della sperimentazione.

Per procedere al dimensionamento, è stato tenuto in considerazione come fattore predominante lo spazio utile disponibile per l'allestimento dell'unità sperimentale. Per questioni di sicurezza, infatti, le apparecchiature sono state collocate all'interno della cappa aspirante di cui è dotato il laboratorio.

L'H<sub>2</sub>S contenuto, sia pure in basse concentrazioni, nel flusso da depurare, è classificato come sostanza estremamente tossica. L'inalazione può causare effetti dannosi al sistema nervoso centrale, al metabolismo ed alle parti gastrointestinali. Prolungate esposizioni a piccole concentrazioni possono portare a edema polmonare. I limiti di esposizione alla sostanza risultano:

- TLV – TWA: 10 ppm
- TLV – STEL: 15 ppm
- LC50: 712 ppm/h

Inoltre l'H<sub>2</sub>S è considerato come estremamente infiammabile e può formare miscele esplosive con l'aria (Air Liquide – Hydrogen Sulfide Safety Data Sheet, 15/07/2005). Il posizionamento sotto cappa ha permesso di valutare come rischio di grado tollerabile il rischio derivante dall'esposizione a sostanze chimiche nocive per il personale che ha svolto la sperimentazione.

Sulla base di quanto precedentemente esposto, e considerata l'esigenza di utilizzare una quantità limitata di sorbente, si è fatta una ipotesi sul valore del parametro

principale su cui procedere per il dimensionamento del reattore, cioè il volume del letto fisso reagente, supposto pari a 1 litro, sviluppato in forma cilindrica.

La conseguente geometria del reattore è stata determinata dalla scelta del diametro e della lunghezza del cilindro che lo rappresenta. I due parametri non sono indipendenti, in ragione del fatto di voler assumere come modello teorico di riferimento il flusso a pistone. Questo, come precedentemente riportato, significa supporre che ci sia perfetto mescolamento in direzione radiale e nessun effetto di dispersione che si sovrapponga al moto lungo l'asse del reattore, ipotesi corretta nel caso in cui si consideri un reattore avente la dimensione assiale pari ad almeno 8-10 volte quella radiale. Una ulteriore condizione a cui è stato necessario sottostare, è legata al rapporto tra il diametro del letto e il diametro delle particelle di sorbente che lo costituiscono: affinché si possa avere un riempimento accettabile, che corrisponde ad avere un valore del grado di vuoto  $\epsilon$ , riferito al letto, pari a 0,3-0,4, è necessario che il riempimento sia di dimensioni accettabili ed in genere è sufficiente assicurare che il diametro del letto sia almeno 8-10 volte maggiore di esso.

Avendo ipotizzato essere pari ad 1 litro il volume del letto dunque, si è calcolata, al variare del diametro, la lunghezza corrispondente. I risultati raggiunti sono riportati nella tabella 1.4 seguente.

DIAMETRO (CM)	LUNGHEZZA (CM)	SEZIONE(CM <sup>2</sup> )	L/D
1	1910,828025	0,785	1910,828025
2	477,7070064	3,14	238,8535032
3	212,3142251	7,065	70,77140835
4	119,4267516	12,56	29,8566879
5	76,43312102	19,625	15,2866242
6	53,07855626	28,26	8,846426044
7	38,99649032	38,465	5,570927188
8	29,8566879	50,24	3,732085987
9	23,59046945	63,585	2,621163272
10	19,10828025	78,5	1,910828025
11	15,79196715	94,985	1,435633378
12	13,26963907	113,04	1,105803255
13	11,30667471	132,665	0,869744208
14	9,749122579	153,86	0,696365898
15	8,492569002	176,625	0,566171267
16	7,464171975	200,96	0,466510748
17	6,61186168	226,865	0,38893304
18	5,897617363	254,34	0,327645409
19	5,293152425	283,385	0,27858697
20	4,777070064	314	0,238853503

Tab. 1.4: Calcolo preliminare dell'altezza del letto (L) al variare del diametro D (V=cost.).

Dai risultati ottenuti e considerando che i sorbenti a base di ossido di zinco che si sono reperiti sul mercato, sono costituiti da particelle con dimensione massima pari a 4,5 mm, nel rispetto delle condizioni sopra citate, si è giunti ai parametri di dimensionamento finali:

- Diametro del letto: 5 cm;
- Lunghezza del letto: 40 cm;
- Volume: 785 cm<sup>3</sup>;
- Sezione retta: 19,625 cm<sup>2</sup>.

### • 5.3 Portata del gas

La portata del flusso di miscela gassosa al reattore di desolfurazione è stata fissata durante la sperimentazione a 80 NI/h.

Con tale valore di portata si è riscontrato il gorgogliamento all'interno della *washing bottle*, che garantiva quindi il riscontro visivo continuo del flusso del gas in attraversamento nel letto impaccato della colonna.

- **5.4 Free board**

Al fine di rendere il più uniforme possibile la fluidodinamica della miscela di gas all'interno del letto fisso reagente, è stata considerata la necessità di inserire a monte una zona di calma (circa 40 cm), che permette anche il preriscaldamento della corrente gassosa.

Una ulteriore zona di calma (circa 10 cm), a valle dello stesso letto permette d'altro canto il raffreddamento della corrente di uscita prima della sezione di prelievo per l'analisi.

- **5.5 Condotti di input e output**

La linea di distribuzione dei gas ( $\varnothing$  10 mm) è raccordata, tramite un bocchello con attacco filettato di tipo SQ24, al condotto principale di alimentazione del reattore, sul quale si innestano due bocchelli, di cui uno, realizzato con attacco filettato SQ13, per l'eventuale inserimento di sonde di strumentazione di controllo (es. termocoppia), l'altro, dotato di valvola Torion e di attacco filettato SQ13, per una eventuale ulteriore alimentazione (gas o vapore).

Sul condotto di uscita sono stati previsti rispettivamente un bocchello con attacco filettato SQ13 per l'eventuale inserimento di strumentazione di controllo e/o misura, e un dispositivo (bocchello SQ13 con  $\varnothing$  6 mm) per consentire il prelievo di una piccola quantità di flusso gassoso e l'invio alla sezione di analisi, da collegare al campionatore.

Particolari dei condotti di entrata ed uscita gas sono riportati nelle figure 1.12 e 1.13 seguenti.



*Fig.1.12: Condotto di adduzione gas (particolare). Sono identificabili il bocchello per l'inserimento della sonda di controllo ed il bocchello predisposto per l'alimentazione ausiliaria, dotato di rubinetto*



*Fig.1.13: Condotto di output gas (particolare). Sono identificabili il bocchello per l'inserimento della sonda di controllo (in basso) ed il bocchello per il prelievo (in alto).*

#### • 5.6 Scelta del materiale e realizzazione

Il reattore di adsorbimento dello zolfo è stato realizzato artigianalmente dalla ditta Buccioli su progetto e specifiche fornite da Sotacarbo.

Una accurata indagine su tabelle di compatibilità tra materiali e gas contenente H<sub>2</sub>S, le considerazioni sulle possibili condizioni operative previste per lo svolgimento delle sperimentazioni, al pari di una valutazione economica, hanno portato alla decisione di realizzare la colonna di reazione in vetro borosilicato (Pyrex). Il materiale utilizzato nella lavorazione artigianale è conforme alle normative internazionali stabilite per il vetro borosilicato 3.3 rispondente alla DIN-ISO 3585:

- Resistenza all'acqua secondo la DIN ISO 719 (98°C): HGB 1
- Resistenza alle sostanze alcaline secondo la DIN 52322 (ISO 695): Classe A2
- Resistenza alle sostanze acide secondo la DIN 12 116: Classe 1
- Coefficiente medio di espansione termica un 20/300°C:  $3.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ .

Le caratteristiche principali che rendono i prodotti costruiti con tale vetro ideali per l'utilizzo in applicazioni generali dei laboratori di ricerca, chimici, nel settore delle scienze biologiche e nel campo industriale, sono l'elevata resistenza all'attacco chimico e le eccellenti proprietà termomeccaniche (tab. 1.5).

	COMPOSIZIONE CHIMICA			
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
VETRO PYREX	81	15.2	2	13
PROPRIETÀ				
PESO SPECIFICO [g/cm <sup>3</sup> ]				2,23
DUREZZA (KNOOP-KHN)				418
PUNTO DI FUSIONE [°C]				820
TEMPERATURA UTILIZZO:				
	Normale [°C]			230
	Massima [°C]			490
RESISTENZA ALLO STRESS TERMICO [°C]				53
COEFFICIENTE DI DILATAZIONE TERMICA [K <sup>-1</sup> ]				32,5 × 10 <sup>-7</sup>

Tab. 1.5: Caratteristiche tecniche del vetro borosilicato impiegato per la realizzazione del reattore

Per la valutazione del lay-out definitivo, ha giocato un ruolo fondamentale il posizionamento del reattore. Si è deciso per una disposizione orizzontale del suo asse, al fine di consentire il suo inserimento all'interno dell'apposito condotto del forno. Con questo assetto, è risultato necessario provvedere all'inserimento nel reattore di 2 griglie forate, poste in prossimità della sezione di ingresso e uscita del letto, per il corretto contenimento del materiale solido di riempimento, evitando che questo possa spargersi in tutta la colonna. Una delle due griglie è stata realizzata fissa, mentre l'altra, mobile, è costituita da uno stantuffo forato nella parte terminale.

La griglia mobile dapprima è stata realizzata tramite un disco in polvere di pyrex compatto, con ottime qualità di diffusore, saldato alla parete cilindrica. In seguito a valutazioni nate durante la conduzione della campagna sperimentale, questa soluzione

non si è mostrata adoperabile, e il diffusore è stato sostituito con uno stantuffo forato, fissato al condotto.

Il reattore è stato realizzato in due parti distinte e raccordabili, in maniera tale da consentire il riempimento e lo svuotamento del letto, opportunamente connesse onde evitare tra filamenti di gas. In particolare un giunto sferico 50/30 (a tenuta di grasso) posto sul condotto di uscita rende possibile la mobilità della griglia ed allo stesso tempo.

Le figure 1.14, 1.15, 1.16 mostrano i particolari di quanto realizzato.



*Fig. 1.14: Reattore di desolfurazione*



*Fig. 1.15: Reattore di desolforazione: particolare della griglia fissa per il contenimento del letto fisso*



*Fig. 1.16: Reattore di desolforazione: particolare della griglia mobile per il contenimento del letto fisso*

## 6. Il sistema di analisi dei gas

### • 6.1 Prelievo del gas

La pressione all'interno del reattore di adsorbimento è leggermente superiore alla pressione atmosferica, inoltre la temperatura del gas che attraversa il letto viene ridotta nel passaggio della zona non riscaldata del freeboard. Queste caratteristiche hanno permesso la realizzazione di un sistema di captazione semplice, ottenuto predisponendo una derivazione con valvola sul condotto di output a cui viene collegato al tubo di alimentazione al gascromatografo.

### • 6.2 Gascromatografia

Le analisi vengono effettuate in linea mediante un gascromatografo MICRO GC AGILENT 3000 dotato di due moduli GC incorporati, ognuno composto da iniettore, colonna, valvole di controllo del flusso e rilevatore a conducibilità termica, e da una bombola di gas interna, contenente il gas di trasporto (elio ed argon). Il MICRO GC è controllato tramite un collegamento LAN standard direttamente da un computer, utilizzando un cavo ad incrocio isolato. Il software Agilent 3000 gestisce tutte le impostazioni sperimentali, la raccolta e l'analisi dei dati.

I campioni vengono introdotti dal pannello superiore tramite un collegamento Swagelok da 1/16" ed inviato agli iniettori. Le particolari caratteristiche dello strumento eliminano così la necessità della tradizionale iniezione con siringa ipodermica attraverso i setti. Una pompa da vuoto interna collegata all'uscita della colonna elimina una eventuale depressione su questa ultima, consentendo una pressione di iniezione simile a quella atmosferica.

Il modulo del GC è il cuore dello strumento. Esso comprende un iniettore riscaldato (TCD), un dispositivo di controllo elettronico della pressione (EPC), valvole a solenoide per la regolazione del flusso di gas e scheda di controllo. Il funzionamento può essere schematizzato considerando ciò che accade durante una analisi. Le operazioni principali sono:

### Iniezione:

Il campione gassoso entra nel collettore riscaldato del MICRO GC. Il collettore regola la temperatura del campione e lo convoglia all'iniettore. L'iniettore guida il campione all'interno della colonna, mentre una pompa di estrazione facilita l'aspirazione del campione nel sistema.

### Separazione:

Dopo essere passato attraverso l'iniettore, il campione di gas entra nella colonna, la quale lo separa in componenti gassosi, in un tempo generalmente inferiore a 180 secondi. La gascromatografia avviene perché diverse molecole volatili hanno caratteristiche di suddivisione specifiche quando si trovano tra il substrato della colonna ed il gas di trasporto. Tali differenze consentono la separazione dei componenti e la successiva rivelazione. In pratica l'ottenimento di separazioni è legato alla comprensione e all'ottimizzazione dell'effetto di molte variabili, quali:

- tipo e spessore del rivestimento della colonna;
- lunghezza e diametro della colonna;
- tipo di gas di trasporto e relativo flusso;
- temperatura del forno.

### Rivelazione:

Dopo la separazione in colonna, il gas campione fluisce attraverso un TCD. Il gas di trasporto ed il gas campione alimentano il rivelatore, passando ognuno su un filamento caldo diverso. La conducibilità termica variabile delle molecole di campioni causa una modifica della resistenza elettrica dei filamenti di campione, se comparata ai filamenti di riferimento o del gas di trasporto.

L'analizzatore utilizzato è dotato di due canali. Nel primo canale si trova una colonna capillare denominata MolSieve 5A, che ha la funzione di ottenere la determinazione di idrogeno, ossigeno, azoto, metano e ossido di carbonio. Il gas di trasporto in questo canale è l'argon. Il secondo canale prevede una colonna di tipo PORA PLOT Q, con il

compito di rivelare aria, metano, biossido di carbonio, etilene, etano, acetilene, idrogeno solforato, solfuro di carbonile e propano; il gas di trasporto utilizzato è l'elio.

Nelle figure 1.17, 1.18 si individuano in sequenza i fogli di lavoro che riportano i cromatogrammi relativi ai due canali rispettivi, con i picchi più significativi della presenza del particolare gas. Nelle tabelle (tabb. 1.6, 1.7) a seguito vengono riportati i diversi gas con i rispettivi tempi di ritenzione.

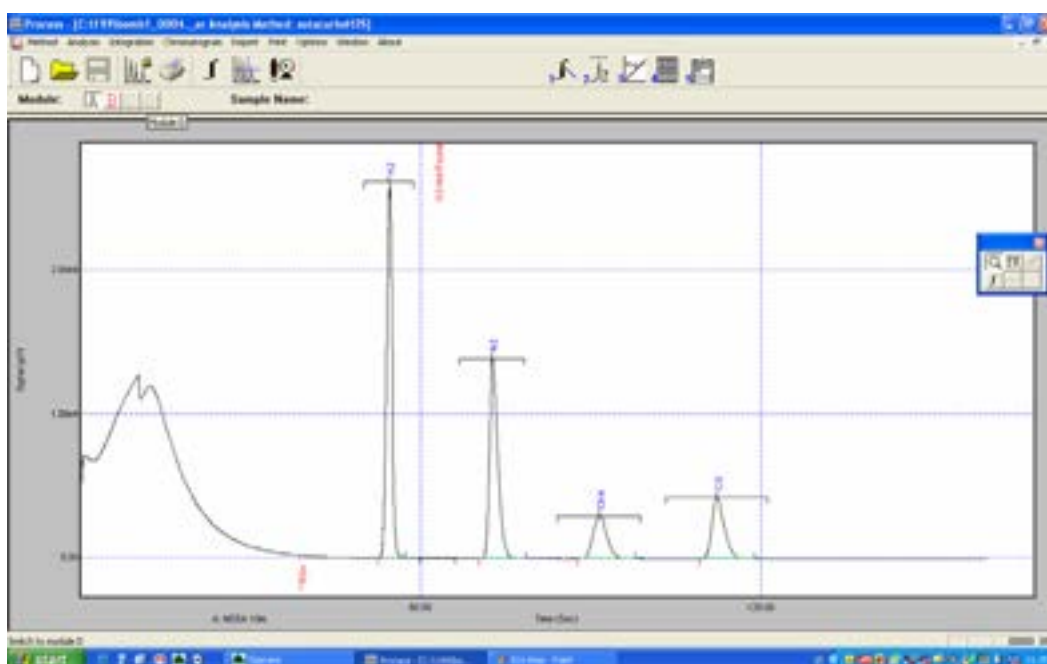


Fig. 1.17: Foglio di lavoro con il cromatogramma risultante operando con il canale MolSieve 5A

PICCO	COMPOSTO	TEMPO DI RITENZIONE TIPO [MIN]
1	Idrogeno H <sub>2</sub>	0.691
2	Ossigeno O <sub>2</sub>	0.788
3	Azoto N <sub>2</sub>	0.887
4	Metano CH <sub>4</sub>	1.045
5	Monossido di carbonio CO	1.232

Tab. 1.6: Risultati tipo sui tempi di ritenzione ottenuti utilizzando una colonna MolSieve 5A 10m × 0.32 mm ed una precolonna PLOT U 3m × 0.32mm, da utilizzarsi come indicazione generale per valutare le prestazioni del MICRO GC.

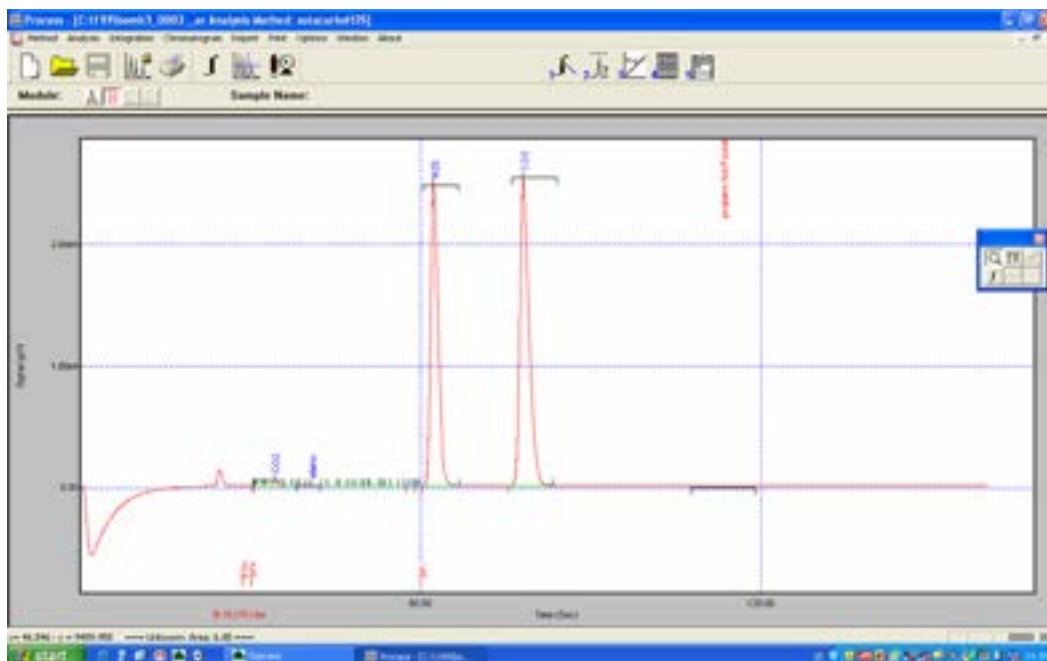


Fig. 1.18: Foglio di lavoro con il cromatogramma risultante operando con il canale PORA PLOT Q

PICCO	COMPOSTO	TEMPO DI RITENZIONE TIPO [MIN]
1	Aria	0.691
2	Ossigeno O <sub>2</sub>	0.788
3	Azoto N <sub>2</sub>	0.887
4	MetanoCH <sub>4</sub>	1.045
5	Monossido di carbonio CO	1.232

Tab. 1.7: Risultati tipo sui tempi di ritenzione ottenuti utilizzando una colonna PoraPlot Q 10m×0.32mm da utilizzarsi come indicazione generale per valutare le prestazioni del MICRO GC.

## **PARTE SECONDA - Campagna sperimentale e risultati**

## **Introduzione**

In questa sezione viene presentato in un primo tempo il lavoro effettuato al fine di allestire l'unità sperimentale ed il laboratorio che la ospita, l'approvvigionamento dei materiali e delle apparecchiature con il report sugli ordini ai fornitori e i dati sui tempi richiesti per l'evasione dell'ordine.

Nella parte seguente viene dettagliata la fase di sperimentazione che è conseguita al lavoro di progettazione ed installazione e viene presentata la discussione dei risultati ottenuti. Una descrizione dettagliata delle procedure adottate durante le prove sperimentali (preliminari e operative) con i vari risultati e l'analisi degli stessi, costituiscono la parte fondamentale dell'intero lavoro dedicato alla caratterizzazione prestazionale di sorbenti commerciali a base di ossido di zinco, reperiti sul mercato. La discussione sui risultati e sulle difficoltà presentatesi pone le basi per una pianificazione delle possibili attività a seguito della presente.

## **1. Allestimento del laboratorio per la sperimentazione sulla desolforazione a caldo**

La sezione sperimentale di desolforazione a caldo è stata collocata all'interno dell'area laboratori del Centro Ricerche Sotacarbo, in particolare nel laboratorio di "Analisi dei gas".

Per la realizzazione della sezione di sperimentazione è stata elaborata una lista di operazioni di adeguamento:

- acquisizione delle apparecchiature e dei materiali;
- studio sull'ottimizzazione del lay-out del laboratorio secondo criteri di sicurezza, funzionalità dell'impianto ed ergonomia di gestione;
- realizzazione delle opere necessarie per lo stoccaggio e la distribuzione dei gas;
- assemblaggio delle parti;
- individuazione delle procedure e dei dispositivi di sicurezza da adottare durante la fase sperimentale.

### **• 1.1 Fornitura dei materiali**

Per la realizzazione del sistema è stato necessario effettuare l'approvvigionamento sia della parte impiantistica (rete di distribuzione gas, forno tubolare) sia dei materiali di consumo ( gas e miscela per la prova; sorbenti ). I tempi di approvvigionamento sono stati oltremodo dilatati per la necessità di acquistare materiale che fosse idoneo al contatto prolungato con la miscela di H<sub>2</sub>S. Non è infatti stato possibile reperire in commercio riduttori di pressione e flussometri per gas corrosivi: è stato quindi necessario costruirne uno adatto alle campagne sperimentali da effettuarsi.

Per la realizzazione della stazione sperimentale sono state quindi effettuate la progettazione e la realizzazione della rete di adduzione gas oltre che il reperimento del materiale di consumo.

Nello specifico sono stati effettuati i seguenti ordinativi per acquisto materiali e forniture:

#### Fornitura di fornace tubolare da laboratorio

Per creare la situazione di desolfurazione a caldo, tra le diverse soluzioni si è scelto di utilizzare una fornace tubolare da laboratorio. Questo per ovviare al fatto che il riscaldamento del gas a monte o la applicazione di fascette riscaldanti sul corpo del reattore potessero creare disomogeneità nella temperatura e conseguentemente nella reazione. È stato scelto un forno con struttura a scatola in cui inserire un reattore opportunamente costruito in cui inserire il materiale.

Ordine commissionato alla Ditta FKV, n. 50/08.

#### Fornitura di un reattore da laboratorio in pyrex

Per i motivi detti sopra a proposito del fornello, è stato necessario reperire un reattore costruito su misura, in materiale con resistenza garantita al calore di 600°C, cautelativa rispetto ai 400°C che sono tenuti in laboratorio.

Ordine commissionato alla Ditta Buccioli, n. 55/08.

#### Fornitura del sistema adduzione miscela H<sub>2</sub>S.

Per essere in regola con le norme di sicurezza, la parte dell'impianto che presenta le bombole della miscela contenente il gas pericoloso sono state poste all'aperto, nel giardino adiacente l'ala dei laboratori. È stato quindi necessario far costruire una rete di adduzione del suddetto gas verso il laboratorio e la cappa interna.

Ordine commissionato alla ditta SIAD n. 51/08.

#### MATERIALI DI CONSUMO

Tra i sorbenti che presentavano le caratteristiche di assorbimento idonee al composto in esame, sono state scelte tre tipologie di sorbenti commerciali:

#### Fornitura sorbente ActiSorb S3.

Ordine commissionato alla Ditta società Sarda di Bentonite, n. 35/08.

#### Fornitura sorbenti Katalco 32-4 e 32-5

La ditta J&M presentava in catalogo differenti assorbenti a base di ossido di zinco: tra questi sono stati scelti i due.

Ordine commissionato alla Ditta Johnson&Mattlhey, n. 33/08.

### Fornitura miscela H<sub>2</sub>S

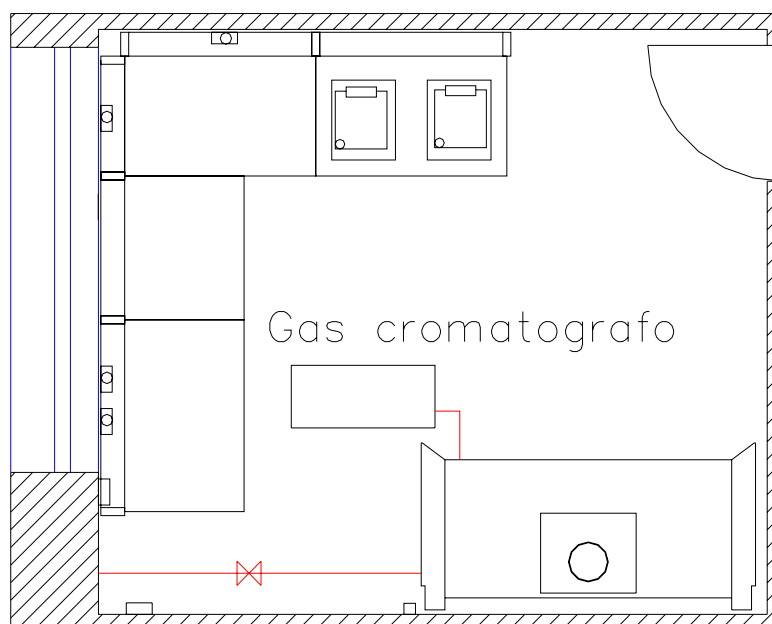
Ordine commissionato alla ditta SIAD, n. 34/08.

#### • 1.2 Ottimizzazione del lay-out dell'unità di sperimentazione

Lo studio della disposizione delle apparecchiature e del deposito dei gas è stato affrontato, come detto in precedenza, secondo criteri di sicurezza, funzionalità dell'impianto ed ergonomia di gestione.

La sezione di reazione ed i suoi ausiliari sono stati posizionati all'interno della cappa di aspirazione presente nel laboratorio con lo scopo di evitare l'immissione nell'aria respirabile di gas potenzialmente pericolosi. Si è cercato di non intralciare l'accesso e la vista dei macchinari, posizionando opportunamente forno e reattore, entrambi voluminosi.

Si riporta di seguito uno schema di layout di quanto realizzato.



*Fig. 2.1: Lay out laboratorio Analisi gas. Viene mostrato il condotto di adduzione della miscela gassosa (linea rossa) e la valvola di sezione, la cappa e il Gas Cromatografo portatile.*

## 2. Fase sperimentale

Nello svolgimento della fase sperimentale, la sezione da laboratorio di desolfurazione a caldo ha funzionato per un tempo complessivo di circa 40 ore; le singole prove di desolfurazione hanno avuto una durata media continuativa di 6 ore. È stato possibile verificare la potenzialità dell'impianto realizzato e la consistenza delle ipotesi sul dimensionamento eseguito a monte, oltre a ciò è stato possibile monitorare alcuni parametri termodinamici e di funzionamento.

Per effettuare le analisi chimiche, è stato prelevato un campione significativo di gas in arrivo dal desolfatore mediante l'apposito sistema di prelievo.

Per questioni di sicurezza e salvaguardia della salute dei lavoratori, si è reso necessario, nello svolgimento delle prove in cui si è utilizzato il gas classificato come tossico a causa della presenza di  $H_2S$  in miscela, dotare il personale di rilevatore portatile di atmosfera pericolosa o tossica (fig. 2.2) e di apposita maschera facciale con filtri per il blocco di sostanze acide tossiche (fig. 2.3).



*Fig. 2.2: Rilevatore portatile di atmosfera pericolosa*



Fig. 2.3: Semimaschera facciale con filtri per aerosol, gas e vapori pericolosi

### • 2.1 Prova del sistema di riscaldamento

La prova sul sistema di riscaldamento adottato nell'unità di desolfurazione in laboratorio, ha portato ai risultati mostrati nella figura 2.4, in cui è riportato l'andamento della temperatura rilevata dalla termocoppia posizionata sul tubo di lavoro, misurata dall'istante di accensione ( $t=0$ ) al raggiungimento della temperatura impostata a set point ( $300^{\circ}\text{C}$ ). Tale prova è stata eseguita con tubo di lavoro vuoto in flussaggio con azoto.

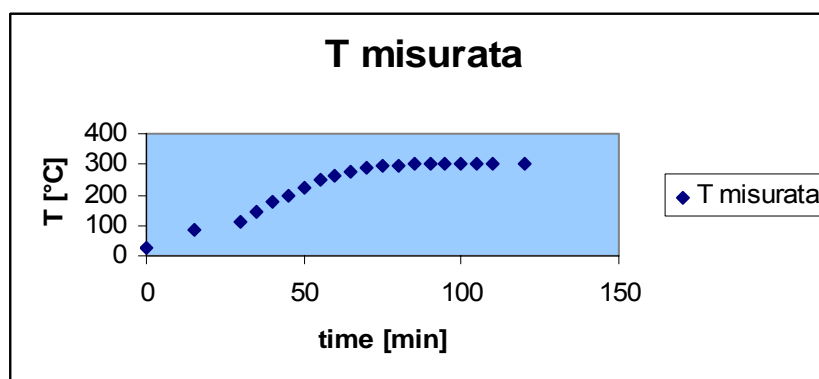


Fig. 2.4: Andamento della temperatura rilevata dalla termocoppia del sistema di controllo del forno in fase di riscaldamento (Set Point: 300°C, reattore vuoto, flusso N<sub>2</sub>: 40 NI/h)

Nella fase successiva la stessa prova è stata condotta introducendo nell'apposito tubo di lavoro il reattore impaccato sempre effettuando il flussaggio con N<sub>2</sub>. Anche in questo caso sono stati registrati i valori delle temperature, che mostrano l'andamento riportato in figura 2.5, dove è mostrato anche un confronto tra i due andamenti riscontrati.

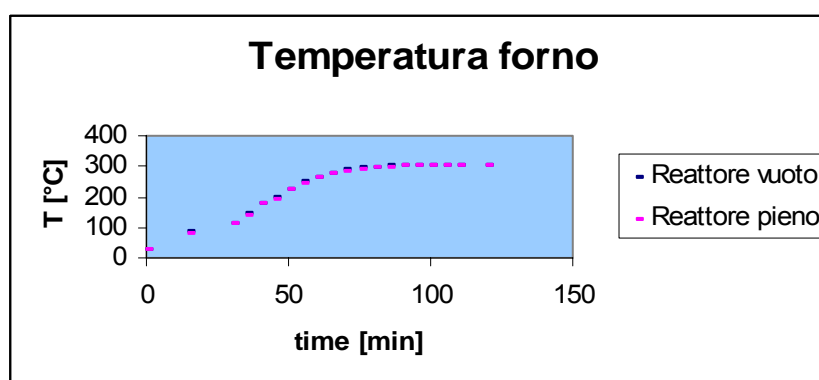


Fig. 2.5: Confronto degli andamenti della temperatura rilevata dalla termocoppia del sistema di controllo del forno in fase di riscaldamento (Set Point: 300°C, flusso N<sub>2</sub>: 40 NI/h)

## • 2.2 Prova in bianco

Alla conclusione delle prove sul raggiungimento delle condizioni termiche, sono stati condotti i test preliminari sull'unità di desolfurazione: prima di iniziare la fase di sperimentazione con gli adsorbenti, è stato necessario verificare che il materiale con cui è stato realizzato il reattore avesse una capacità di adsorbimento nulla.

Il primo test di analisi è stato condotto analizzando tramite gascromatografo il gas in miscela direttamente in uscita dalla bombola di contenimento. I risultati dell'analisi hanno registrato i seguenti valori:

PRELIEVO	C <sub>H2S</sub> [RAW GAS] %VOL	C <sub>H2S</sub> [NORMALIZED] %VOL
1	1.5692	1.4446
2	1.5699	1.4439

Tab. 2.1: Risultati dei test di verifica sulla miscela contenuta in bombola

I test si sono svolti facendo funzionare il reattore in modalità discontinua ed utilizzando il gas proveniente dalla bombola, per garantire una concentrazione nota in ingresso al circuito. Le analisi sul gas in uscita sono state effettuate mediante il gascromatografo in linea.

I due parametri che si sono fatti variare sono la temperatura (da 200 a 400 °C) e la portata del gas (da 40 a 80 NI/h), mentre la pressione è stata tenuta costante e pari ad 1,4 bar (abs). Per ciascuna temperatura si è svolto un ciclo di test della durata di 30 minuti, operando una variazione a gradino della portata di gas per valutarne l'effetto in base alla temperatura operativa. Ogni portata è stata mantenuta ad un valore costante per 15 minuti. Le fasi di riscaldamento si sono susseguite con i seguenti tempi:

TEMPERATURA [°C]	INTERVALLO DI TEMPO [MIN]
0 - 200	30
200	30
200 - 300	15
300	30
300 - 400	15
400	30

*Tab. 2.2 Fasi di riscaldamento e mantenimento delle condizioni termiche durante lo svolgimento della prova in bianco*

Durante le fasi a temperatura costante, è stata misurata la temperatura di uscita del gas, per verificare che questa fosse inferiore ai 110 °C, limite imposto per poter effettuare in linea l'analisi del campione nel gascromatografo. I risultati della misura hanno dato esito favorevole.

Sono inoltre state verificate le tenute delle guarnizioni e dei bocchello di raccordo a temperature di 25, 200, 300 e 400 °C, mediante semplice applicazione di acqua saponata sulle varie giunzioni. La visualizzazione di bolle avrebbe evidenziato eventuali perdite o trafiletti.

Nella tabella e nei grafici che seguono si riportano i dati di campionamento del gas in uscita dalla colonna, ottenuti durante lo svolgimento della prova in bianco:

T [°C]	PORTATA DI GAS [L/H]	C <sub>H<sub>2</sub>S</sub> OUT (MEDIA) [%VOL]
200	40	1.168037
200	80	1.17315
300	40	1.18500
300	80	1.18452
400	40	1.184161
400	80	1.173764

Tab. 2.3: Risultati dei test preliminari con C<sub>H<sub>2</sub>S IN</sub> = 1.5 %vol

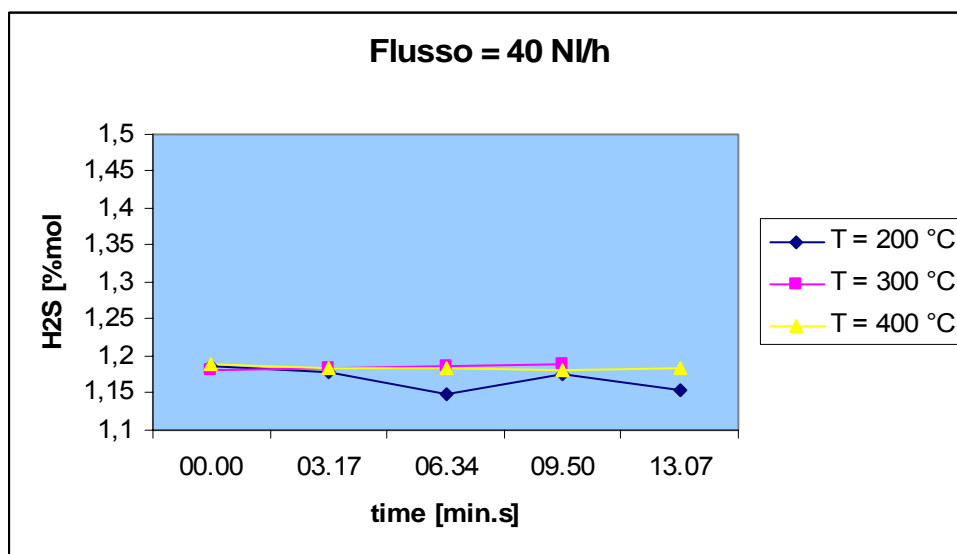


Fig. 2.6: Andamento della concentrazione di H<sub>2</sub>S con una portata di gas miscela di 40l/h

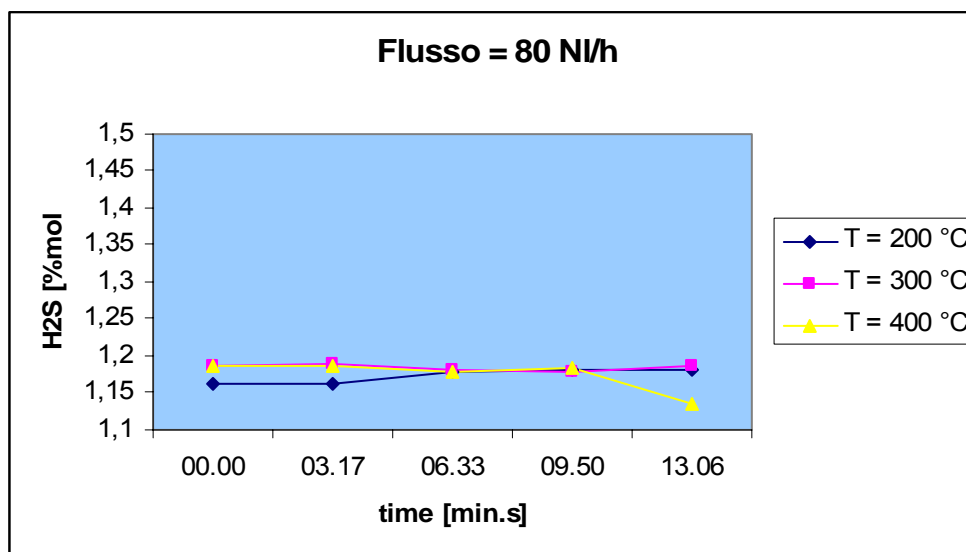
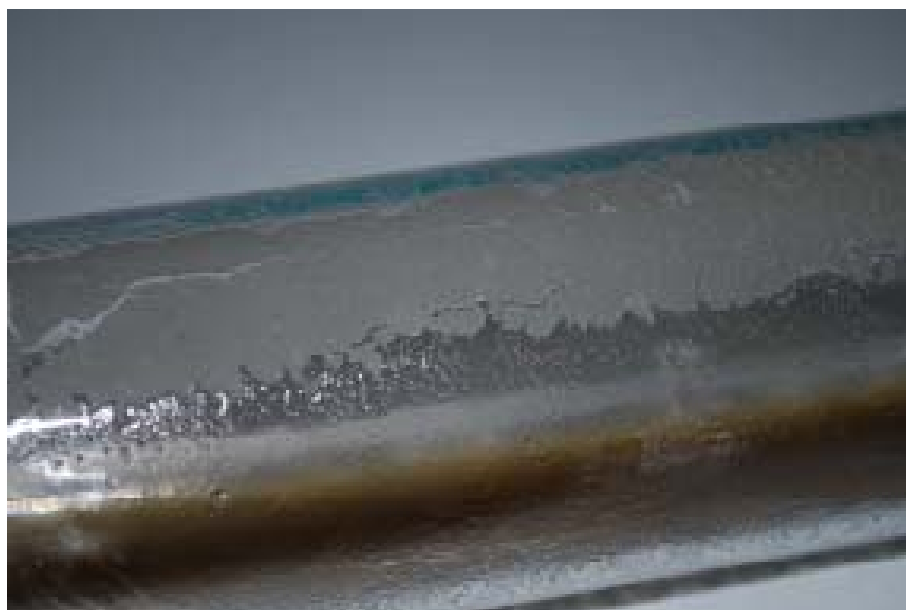


Fig. 2.7 Andamento della concentrazione di  $H_2S$  con una portata di gas miscela di 80l/h

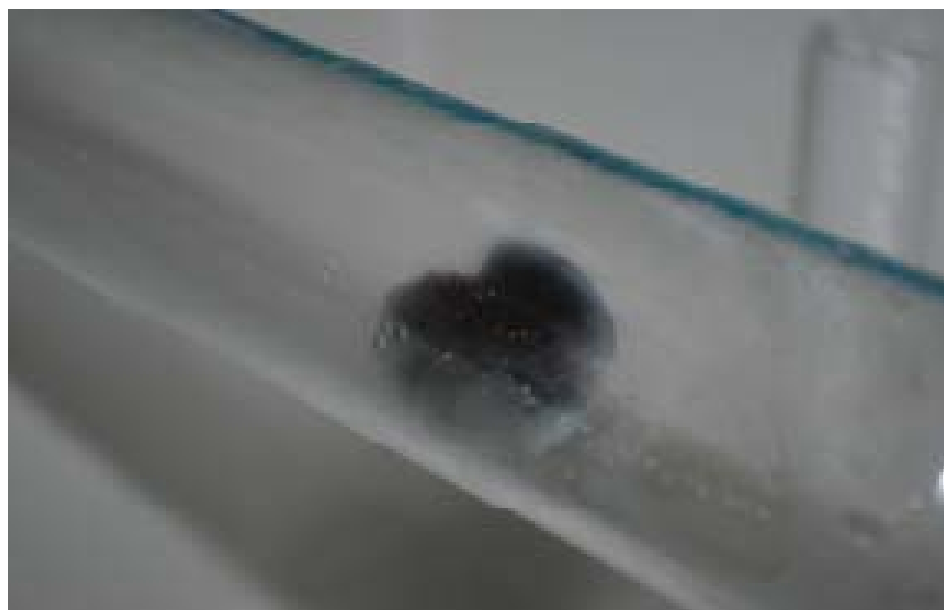
Da un confronto tra i risultati dell'analisi condotta sul gas in uscita dalla bombola e sul gas in uscita dalla colonna, contrariamente a quanto è stato logico attendersi, si è evidenziato un adsorbimento da parte del reattore. In particolare, oltre alle misure registrate, ciò si è reso palese una volta che, in seguito al raffreddamento dell'apparecchiatura, si è provveduto a disassemblare l'unità di lavoro. Le foto seguenti mostrano lo stato del reattore al termine della prova in bianco. Come si può notare, il diffusore posto nella parte di ingresso dell'alloggiamento del letto, si è presentato rimosso dalla sede in cui era stato saldato, di colore scuro e corroso per una buona parte. Il resto della apparecchiatura, sebbene sporco, non è stato intaccato dal passaggio del gas.



*Fig. 2.8: Particolare del reattore al termine della prova in bianco*



*Fig. 2.9: Particolare del reattore al termine della prova in bianco: si nota la presenza di una cricca.*



*Fig. 2.10: Particolare del reattore al termine della prova in bianco: quella che appare come una macchia è ciò che è rimasto della griglia a diffusore*

La causa di un comportamento di questo tipo è probabilmente dovuta alla porosità del materiale in cui è stato realizzato il diffusore ed alla presenza di ossido di boro  $B_2O_3$  dotato di siti attivi. La porosità ha giocato sicuramente un ruolo fondamentale, poiché nelle parti lavorate a vetro, il reattore non ha subito nessun attacco.

Si è reso perciò necessario, come detto anticipatamente al punto **5.6** “*Scelta del materiale e realizzazione - (Prima Parte)*” del presente documento, apportare riparazioni e modifiche a quanto realizzato, facendo sostituire la griglia di sostegno “a diffusore” con uno stantuffo forato. Tale evento ha generato un ritardo nei tempi di lavoro di 10 giorni.

È stato possibile recuperare parte della struttura porosa per sottoporla ad analisi chimiche e strutturali, al fine di verificare la correttezza di quanto supposto in merito.

In caso di esito di conferma, sarebbe interessante sviluppare una ricerca mirata all’ottenimento e caratterizzazione di sorbenti a base di boro, vista la particolare capacità mostrata di trattenere il componente zolfo consentendo il rilascio di  $H_2$  puro.

La prova in bianco è stata ovviamente ripetuta con le stesse modalità una volta effettuate le modifiche al reattore. Nella tabella e nei grafici seguenti vengono riportati i risultati ottenuti.

T [°C]	PORTATA DI GAS [L/H]	C <sub>H<sub>2</sub>S</sub> OUT MEDIA [%VOL]
200	40	1.540833
200	80	1.540687
300	40	1.543599
300	80	1.540687
400	40	1.540687
400	80	1.540687

Tab. 2.4: Risultati dei test preliminari con C<sub>H<sub>2</sub>S IN</sub> = 1.5 %vol

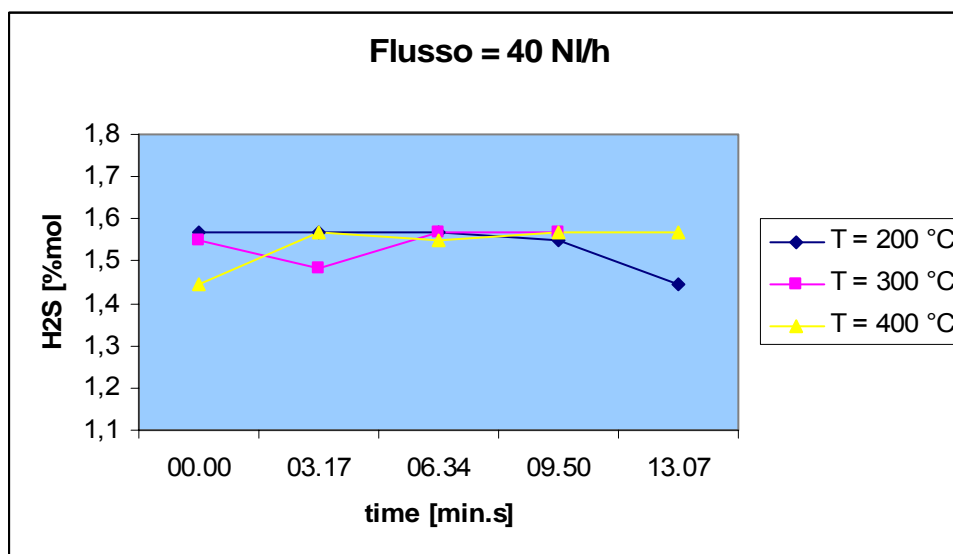


Fig. 2.11: Andamento della concentrazione di H<sub>2</sub>S con una portata di gas miscela di 40 NI/h

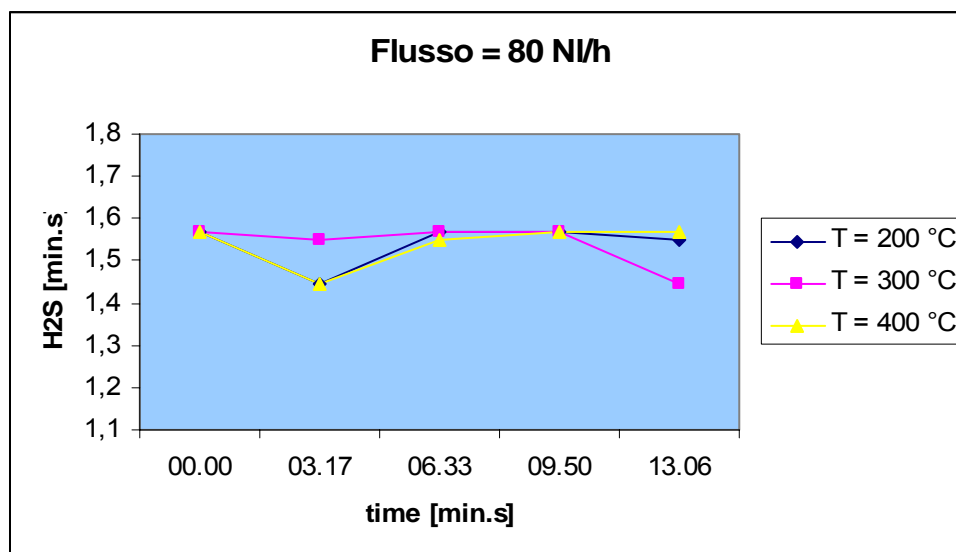


Fig. 2.12: Andamento della concentrazione di  $H_2S$  con una portata di gas miscela di 80 NI/h

La prova condotta ha dato risultati positivi.

### • 2.3 Procedura sperimentale

Ogni prova sperimentale ha previsto lo svolgersi delle fasi operative che di seguito vengono riportate nell'ordine in cui sono state eseguite:

1. Riempimento del reattore
2. Assemblamento dell'unità di sperimentazione
3. Purge per inertizzazione e raggiungimento condizioni termiche
4. Fase di desolforazione
5. Purge per inertizzazione e raffreddamento

### • 2.4 Prove di desolforazione

La fase sperimentale dello studio sul comportamento di differenti sorbenti commerciali a base di ossidi di Zn nella reazione di desolforazione a caldo, ha richiesto l'esecuzione di prove sperimentali condotte in condizioni isoterme ( $T = 300\text{ °C}$ ) e isobare

(P = 1,4 bar a), con portata fissata di gas ( V = 80 NI/h) contenente il componente H<sub>2</sub>S (1,5 %vol). Un prospetto riassuntivo delle prove effettuate è riportato in tabella 2.5.

<b>CONDIZIONI OPERATIVE:</b>				
T = 300 °C				
P = 1,4 BAR (ABS)				
PORTATA GAS DA DEPURARE: 80 L/H				
PROVA N.	FASE DI RISCALDAMENTO	FASE DI REAZIONE	DURATA TOTALE	SORBENTE UTILIZZATO
	[MIN]	[MIN]	[MIN]	TIPOLOGIA
1	90	360	450	
2	90	360	450	
3	90	360	450	

Tab. 2.5: Condizioni operative e parametri di svolgimento delle prove realizzate

Al fine di assicurare la ripetibilità dei dati ottenuti, ogni singola prova è stata ripetuta due volte.

Le tabelle 2.6-8 e i grafici (fig.2.13-15) mostrano i risultati sperimentali realizzati nelle condizioni dettagliate nella tabella 2.5. I risultati vengono presentati dapprima distinti per tipologia di sorbente, e nella figura 2.14 viene illustrato un confronto tra i materiali sottoposti a verifica.

<b>Prova 1 Katalco 32-4</b>			
T = 300 °C; P= 1,4 bar (abs)			
Portata gas : 80 NI/h			
Time [h.min]	Risultati micro GC [H2S %mol]	Time [h.min]	Risultati micro GC [H2S %mol]
12.34	0	15.57	0,000127
12.38	0,00002	16.01	0
12.41	0,000044	16.04	0,000029
12.44	0,000036	16.07	0,000017
12.47	0	16.11	0,000035
12.51	0	16.14	0

12.54	0,000011	16.17	0,000011
12.57	0	16.20	0
13.00	0	16.24	0,000031
13.04	0	16.27	0,000038
13.07	0,000016	16.30	0,000027
13.10	0,000016	16.34	0,000023
13.14	0,000022	16.37	0
13.17	0	16.40	0
13.20	0,000013	16.43	0
13.23	0	16.47	0,000028
13.27	0	16.50	0
13.30	0,000028	16.53	0,000008
13.33	0,000016	16.56	0,000015
13.37	0	17.00	0,00002
13.40	0	17.03	0
13.43	0,000033	17.06	0,000043
13.46	0,000019	17.10	0,000014
13.50	0,000042	17.13	0,00001
13.53	0,000014	17.16	0,000041
13.56	0,000021	17.19	0
13.59	0,000057	17.23	0,00002
14.03	0	17.26	0,000027
14.06	0,000094	17.29	0
14.09	0	17.33	0,000055
14.13	0,00004	17.36	0,000032
14.16	0,000031	17.39	0,000008
14.19	0,000018	17.42	0,00004
14.22	0,000021	17.46	0,000039
14.26	0,000008	17.49	0,00003
14.29	0,000023	17.52	0,000022
14.32	0,000831	17.55	0,000026
14.36	0,000102	17.59	0,00002
14.39	0,000051	18.02	0
14.42	0,000013	18.05	0
14.45	0,000021	18.09	0,000019
14.49	0	18.12	0,000017
14.52	0,00002	18.15	0
14.55	0,000082	18.18	0,000039
14.58	0,00002	18.22	0
15.02	0,000012	18.25	0
15.05	0,000032	18.28	0
15.08	0,000035	18.32	0,000017
15.12	0,00003	18.35	0
15.15	0,000027	18.38	0,000032
15.18	0,000028	18.41	0
15.21	0	18.45	0,000009
15.25	0,000035	18.48	0,000019
15.28	0,00005	18.51	0,000031

15.31	0	18.54	0
15.35	0,000006	18.58	0,000032
15.38	0,000348	19.01	0,000054
15.41	0	19.04	0,000018
15.44	0,000543	19.08	0,000018
15.48	0,000074	19.11	0
15.51	0	19.14	0,000038
15.54	0	19.17	0,000044
15.57	0,000127		

Tab. 2.6: Dati sperimentali ottenuti durante la prova di prestazione del sorbente Katalco 32-4

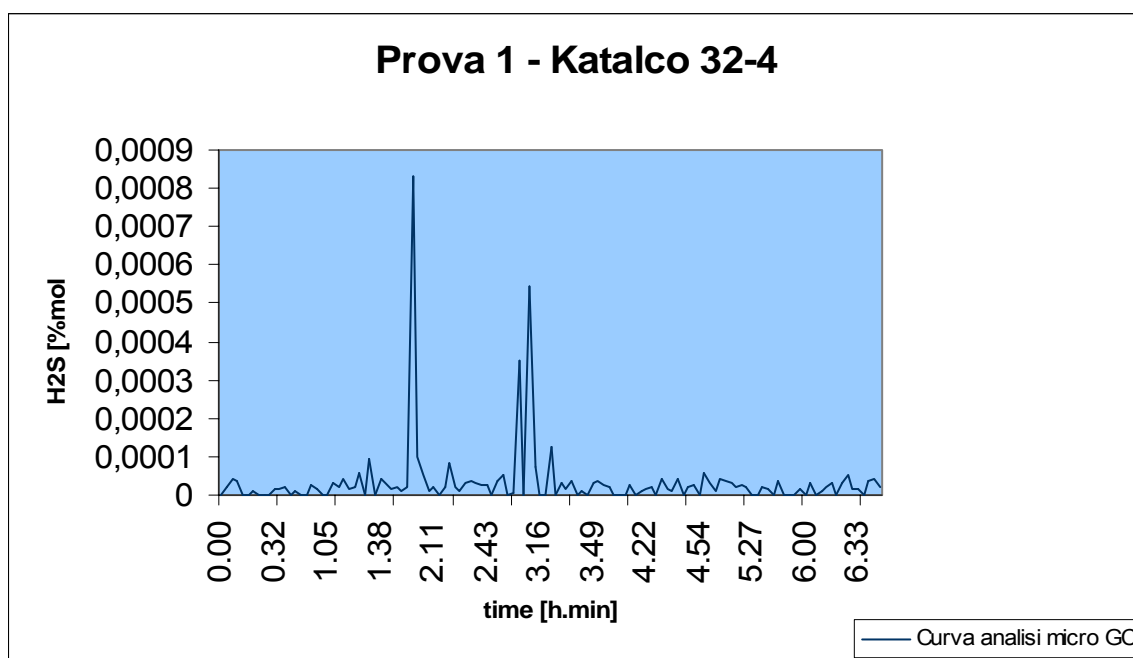


Fig. 2.13: Andamento della concentrazione di H<sub>2</sub>S registrata durante la prova prestazionale con Katalco 32-4 e con una portata di gas miscela di 80 NI/h

<b>Prova 2 ActiSorb S3</b>			
T = 300 °C; P= 1,4 bar (abs)			
Portata gas : 80 NI/h			
Time [h.min]	Risultati micro GC [H2S %mol]	Time [h.min]	Risultati micro GC [H2S %mol]
11.15	0	14.29	0
11.18	0,000014	14.32	0
11.22	0	14.35	0
11.25	0,00002	14.39	0
11.28	0,000006	14.42	0,000023
11.32	0	14.45	0
11.35	0	14.48	0,000028
11.38	0	14.52	0,000025
11.41	0,000013	14.55	0
11.45	0	14.58	0,000024
11.48	0	15.01	0,000014
11.51	0,000018	15.05	0,000012
11.55	0,000012	15.08	0
11.58	0,000012	15.11	0,000038
12.01	0,000023	15.15	0,000006
12.04	0,00002	15.18	0,000035
12.08	0,000019	15.21	0
12.11	0	15.24	0,000009
12.14	0	15.28	0,000006
12.18	0	15.31	0,000018
12.21	0,00002	15.34	0,000014
12.24	0,000017	15.38	0
12.27	0,000007	15.41	0,000022
12.31	0	15.44	0,000025
12.34	0,00001	15.47	0
12.37	0	15.51	0
12.41	0,000018	15.54	0,000025
12.44	0	15.57	0
12.47	0,000035	16.01	0,000007
12.50	0	16.04	0,000008
12.54	0	16.07	0,000024
12.57	0	16.10	0
13.00	0,000014	16.14	0,000009
13.03	0	16.17	0,00001
13.07	0,00002	16.20	0,000037
13.10	0,000034	16.24	0
13.13	0	16.27	0
13.17	0,000016	16.30	0
13.20	0,000038	16.33	0
13.23	0,000034	16.37	0,000021

13.26	0	16.40	0,000013
13.30	0	16.43	0,000024
13.33	0,000009	16.46	0,00001
13.36	0,00003	16.50	0
13.40	0,000009	16.53	0,000023
13.43	0,000006	16.56	0
13.46	0,000028	17.00	0,000014
13.49	0,000027	17.03	0,000025
13.53	0,000024	17.06	0,00002
13.56	0,000025	17.09	0,000009
13.59	0	17.13	0
14.02	0	17.16	0,000016
14.06	0	17.19	0,000005
14.09	0	17.23	0,000013
14.12	0	17.26	0,000016
14.16	0	17.29	0
14.19	0	17.32	0,000011
14.22	0,000009	17.36	0,000021
14.25	0,000017	17.39	0

Tab. 2.7: Dati sperimentali ottenuti durante la prova di prestazione del sorbente ActiSorb S3

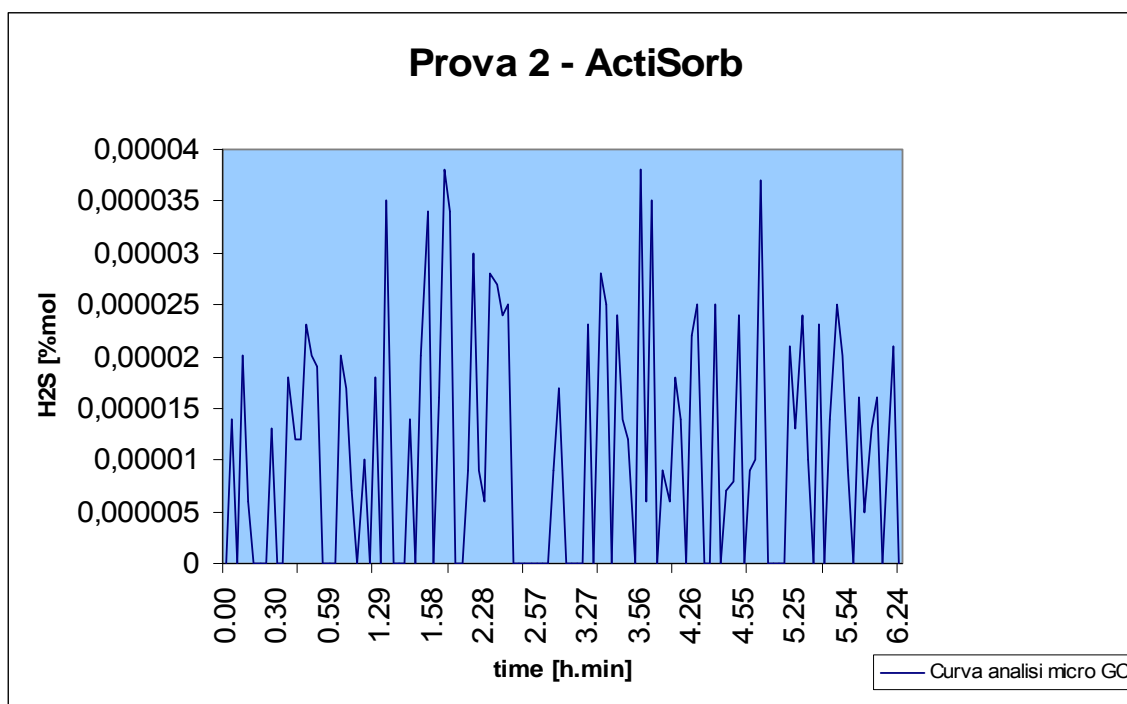


Fig. 2.14: Andamento della concentrazione di H<sub>2</sub>S registrata durante la prova prestazionale con ActiSorb S3 e con una portata di gas miscela di 80 NI/h

**Prova 3 Katalco 32-5**

T = 300 °C; P= 1,4 bar (abs)

Portata gas : 80 NI/h

Time [h.min]		Risultati micro GC [H2S %mol]	Time [h.min]		Risultati micro GC [H2S %mol]
	10.45	0,000013		13.52	0
	10.49	0,000031		13.56	0
	10.52	0,000016		13.59	0,000043
	10.55	0		14.02	0,000026
	10.58	0		14.06	0,000019
	11.02	0		14.09	0
	11.05	0,000015		14.12	0,000016
	11.08	0,000047		14.15	0,000006
	11.12	0,000031		14.19	0,000026
	11.15	0		14.22	0,000003
	11.18	0,000001		14.25	0,000055
	11.21	0		14.29	0,000058
	11.25	0,000021		14.32	0
	11.28	0		14.35	0
	11.31	0,000021		14.38	0,000017
	11.35	0,000011		14.42	0
	11.38	0,000014		14.45	0,000033
	11.41	0,000024		14.48	0,000016
	11.44	0		14.52	0,000009
	11.48	0,000001		14.55	0
	11.51	0		14.58	0,000016
	11.54	0,000052		15.01	0,000027
	11.58	0,000005		15.05	0,000005
	12.01	0		15.08	0,000025
	12.04	0,000018		15.11	0,000011
	12.07	0		15.14	0
	12.11	0		15.18	0
	12.14	0,000006		15.21	0,000056
	12.17	0,000065		15.24	0,000019
	12.21	0		15.28	0
	12.24	0		15.31	0
	12.27	0,000034		15.34	0,000014
	12.30	0,000034		15.37	0,000008
	12.34	0		15.41	0,000018
	12.37	0,000008		15.44	0,000034
	12.40	0,000009		15.47	0,000018
	12.43	0		15.51	0,000003
	12.47	0,000012		15.54	0
	12.50	0,000016		15.57	0,000042
	12.53	0		16.00	0,000042

12.57	0,000032	16.04	0,000052
13.00	0	16.07	0,000009
13.03	0	16.10	0,000008
13.06	0,000006	16.14	0
13.10	0,000029	16.17	0,000012
13.13	0,000027	16.20	0,000016
13.16	0,000013	16.23	0,000044
13.20	0	16.27	0
13.23	0	16.30	0,000028
13.26	0,000008	16.33	0
13.29	0,000015	16.37	0,000009
13.33	0	16.40	0,000037
13.36	0	16.43	0,000004
13.39	0	16.46	0,000001
13.43	0,000044	16.50	0,000008
13.46	0	16.53	0
13.49	0	16.56	0

Tab. 2.8: Dati sperimentali ottenuti durante la prova di prestazione del sorbente Katalco 32-5

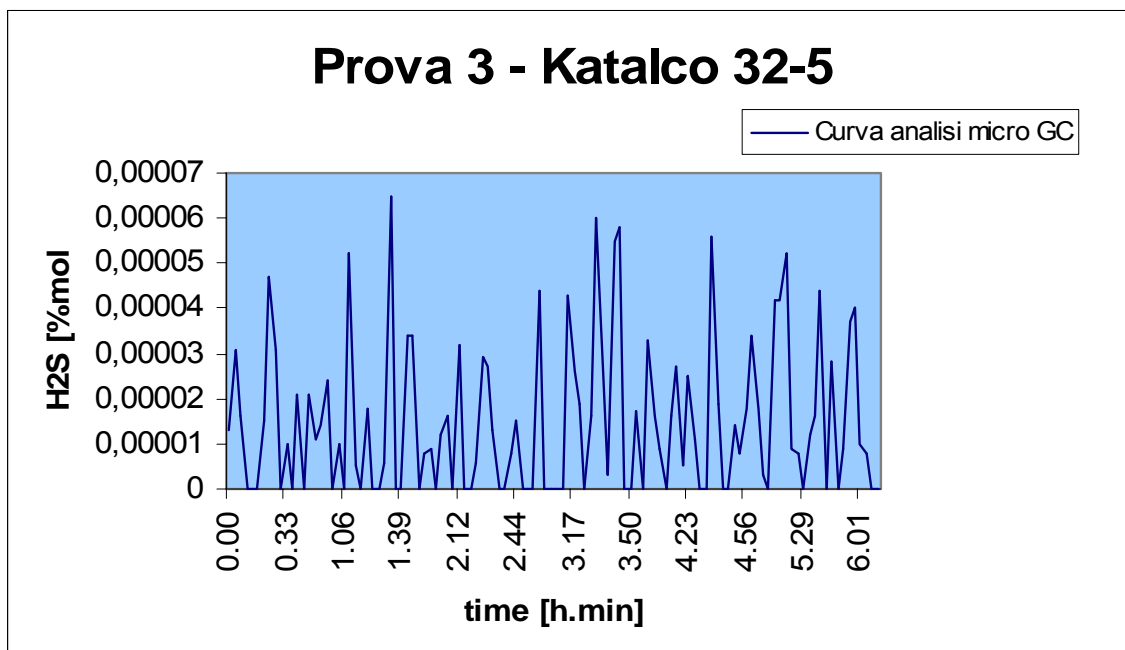


Fig. 2.15: Andamento della concentrazione di H<sub>2</sub>S registrata durante la prova prestazionale con Katalco 32-5 e con una portata di gas miscela di 80 NI/h

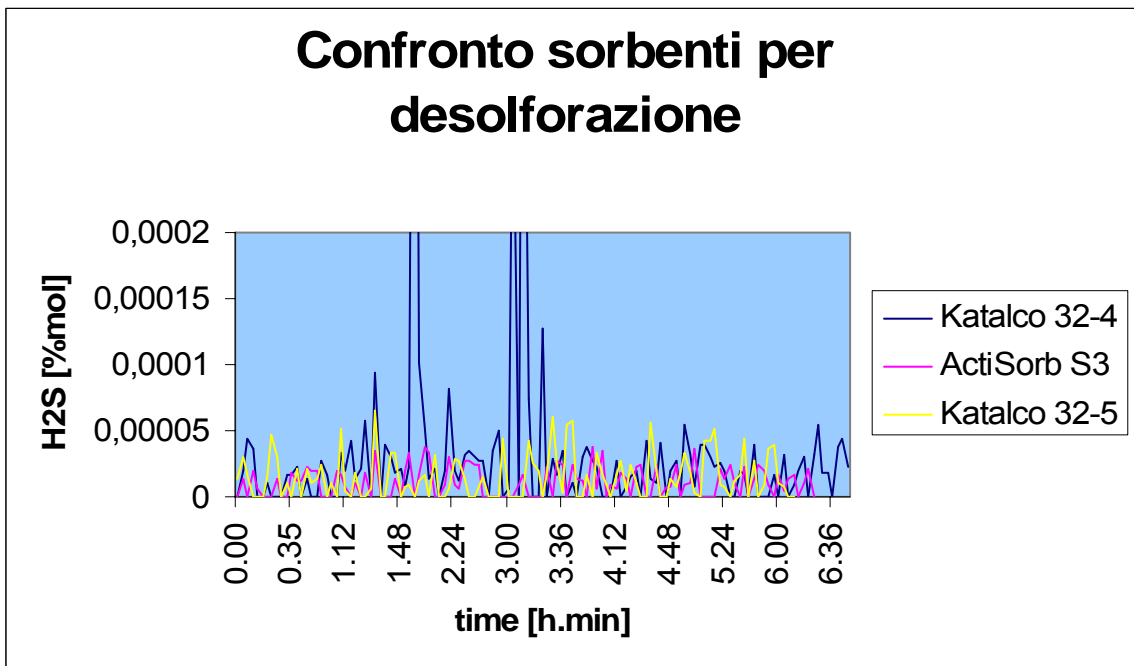


Fig. 2.16: Confronto delle prestazioni fornite dai differenti tipi di sorbenti commerciali per desolforazione a base di ossidi di zinco

### 3. Risultati e discussione

Alla conclusione di questa fase di sperimentazione l'obiettivo di caratterizzare il comportamento dei vari sorbenti disponibili commercialmente è stato raggiunto.

Il lavoro nella sua globalità ha incluso parti esclusivamente pratiche, come l'installazione del sistema e il collegamento delle sue parti, ed altre più teoriche, come il dimensionamento delle apparecchiature e l'analisi dei dati ottenuti.

Non poche difficoltà sono sorte durante tutto il percorso. Prima di tutto quelle legate ai tempi di approvvigionamento dei materiali e delle apparecchiature, e la loro compatibilità con quanto richiesto per lo svolgimento delle varie prove. Altri problemi sono sorti al momento dell'assemblamento dell'unità di desolfurazione e della sua messa in funzione:

- assetto definitivo del reattore e suo posizionamento all'interno del forno da laboratorio;
- elaborazione delle procedure per l'esecuzione delle prove;
- integrazione delle parti realizzate.

Il progetto originale dell'unità, soprattutto per quanto riguarda la modalità di erogazione del gas ed il layout realizzativo del reattore, è stato modificato ogni qualvolta le previsioni teoriche non si sono realizzate ed alla fine la configurazione definitiva ha differito dalle ipotesi fatte a monte del lavoro in modo sostanziale. Le fasi di modifica hanno supposto un lavoro teorico di ricerca della letteratura scientifica sull'argomento specifico e di approfondimento con personale esperto. Tutto questo ha di fatto prodotto dei ritardi nel lavoro.

Sull'unità di laboratorio sono stati quindi svolti i test preliminari: prova del sistema di riscaldamento, prova di tenuta del gas, interferenza del materiale del reattore con la reazione di adsorbimento.

I risultati ottenuti in seguito alla prova in bianco sono stati sorprendenti: da una analisi su quanto riscontrato si è dedotto che una parte del reattore ha preso parte alla reazione di desolfurazione stessa in maniera significativa. La parte del reattore realizzata con polvere di vetro pyrex, che quindi di fatto risultava porosa, ha adsorbito H<sub>2</sub>S in quantità considerevole, fino a ridurre la quantità nel gas in uscita del 33%. Poiché la prova ha

completamente distrutto la parte interessata, si è provveduto alla sostituzione del pezzo, e non si è potuto verificare con ulteriori prove se questa caratteristica potesse essere in relazione a parametri operativi come temperatura e flusso del gas nel circuito.

La campagna sperimentale sul confronto prestazionale tra alcuni sorbenti commerciali a base di ossido di zinco ha fornito buoni risultati. Come anche mostrato dai grafici sopra riportati, nelle condizioni operative utilizzate durante lo svolgersi dell'attività, il sorbente ActiSorb S3 ha evidenziato la capacità di mantenere costantemente ai livelli richiesti la concentrazione di H<sub>2</sub>S nella corrente di gas in uscita, mostrando un'ottima azione desolforante.

Oltre a quanto sopra, in vista della validazione del modello matematico già realizzato per la sezione di desolforazione dell'impianto della piattaforma pilota Sotacarbo, la prova sul sorbente Katalco 32-5 (utilizzato al momento nei reattori in impianto) è stata effettuata in più tappe. I risultati di questa parte di attività sono riportati nella parte terza.

A valle di quanto asserito, l'unità installata fatta funzionare in modalità opportuna, potrà essere usata per proseguire lo studio fin qui condotto.

A conclusione del lavoro si vuole mettere l'accento sull'importanza dell'esperienza accumulata nell'installazione delle apparecchiature, nella calibrazione e uso degli strumenti di misura e sulla gestione delle problematiche legate alla operatività della sezione. Questo bagaglio tecnico, unito alla flessibilità dell'impianto che è stata fin dall'inizio uno degli obiettivi del progetto iniziale, è proprio ciò che permetterà di sfruttare il lavoro fatto in modo proficuo.

## **PARTE TERZA – Modello matematico**

## Introduzione

Nella presente parte viene mostrato il lavoro svolto ai fini della validazione del modello di simulazione per la previsione delle prestazioni di reattori di desolfurazione a caldo, utilizzando sorbenti a base di ossidi di zinco, già discusso nel rapporto tecnico 5.2.5.2 C, con particolare riferimento a quanto atteso per la sezione di purificazione realizzata nella piattaforma pilota Sotacarbo.

Il modello, già in precedenza sviluppato da Sotacarbo nell'ambito di altre attività, è basato sull'ipotesi cinetica di nucleo non reagente e sull'ipotesi di fluidodinamica di tipo PFR, e consente di valutare, con criteri del tutto generali, il profilo termico e la quantità di idrogeno solforato residuo presente nel syngas purificato attraverso il passaggio nel desolforatore, ove siano noti i parametri operativi principali come pressione, temperatura del syngas in ingresso e temperatura esterna, caratteristiche dell'alimentazione e del sorbente utilizzato.

Si è svolta una sezione di campagne sperimentali sull'unità di desolfurazione da laboratorio per la raccolta dei dati necessari alla comparazione con gli output generati dal modello, il quale è stato corretto in modo da tener conto delle peculiarità di quanto realizzato.

Dal confronto tra i dati sperimentali e i dati calcolati, è stato verificato che il modello, in generale, simula correttamente la fluidodinamica dell'unità di desolfurazione da laboratorio, nonché, con le dovute considerazioni a corredo, è in grado di fornire con soddisfacente approssimazione, una visione delle performances mostrate dall'apparecchiatura durante il processo di desolfurazione, una volta fissate i fondamentali parametri operativi.

## 1. Approccio modellistico

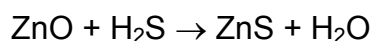
Il comportamento del reattore di desolforazione è stato esaminato con la messa a punto del modello di simulazione, già in precedenza sviluppato da Sotacarbo nell'ambito di altre attività, che permette di descrivere la variazione nel tempo della capacità desolforante del letto.

Viene riportato di seguito un riassunto delle ipotesi su cui si basa il modello, sul codice di implementazione, sulle sue peculiarità, tutti peraltro argomenti di cui già ampiamente discusso nel Rapporto Tecnico 5.2.5.2-C al quale si rimanda per approfondimenti.

### • 1.1 Il modello fisico

Il reattore è di forma cilindrica. La sezione in cui avviene la reazione è costituita da un letto fisso di particelle, di forma sferica, la cui dimensione caratteristica è pari a circa 3-4 mm. Il sorbente preso come riferimento è un sorbente commerciale (Katalco 32-5 J&M Catalysts), composto per il 92% in peso da ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO a bilanciamento come materiale supportante.

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



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

Le perdite di carico nel letto sono considerate trascurabili e quindi la pressione totale rimane costante, pari al valore atmosferico, lungo tutto il reattore.

Per descrivere il transitorio di temperatura si è tenuto conto del fatto che il reagente gassoso entra nel letto ad una temperatura di circa 300°C, costante nel tempo. Il letto del solido al momento in cui si procede con l'invio della miscela reagente, si trova anche esso a temperatura pari a 300°C. Il reattore scambia calore con l'ambiente esterno attraverso le pareti. Le temperature del solido e del gas sono identiche.

Il modello consente di ottenere in output sia il profilo termico che la quantità di H<sub>2</sub>S residuo presente nel syngas purificato, una volta noti i parametri operativi principali come pressione, temperatura del syngas in ingresso e temperatura esterna, caratteristiche dell'alimentazione e del sorbente utilizzato.

## • 1.2 Il modello matematico

Sotto le ipotesi precedenti è stato scritto il bilancio di entalpia ed i bilanci di materia per tutti i componenti reagenti presenti nella fase. Un ulteriore bilancio di materia è stato scritto per i componenti presenti nel gas di alimentazione, raggruppandoli in un'unica fase non reagente che è stata perciò chiamata inerte. Il modello generale tiene conto di tutti i componenti la cui presenza è possibile in un gas di sintesi proveniente da gassificazione di carbone. A partire da questa situazione possono essere gestiti tutti i casi di miscele atte a riprodurre il syngas, agendo semplicemente sul valore di composizione dei singoli componenti. Si è ottenuto in questo modo un sistema di 5 equazioni differenziali ordinarie, delle quali si riporta di seguito

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

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

dove:

- $\dot{N}_{H_2S}$  = portata molare di H<sub>2</sub>S [kmol/s];
- $z$  = coordinata assiale del reattore [m];
- $S$  = sezione retta del letto fisso [m<sup>2</sup>];
- $\rho_s$  = densità di massa del sorbente [kg/m<sup>3</sup>];
- $\theta$  = grado di vuoto;
- $R_{H_2S}$  = velocità specifica di adsorbimento [kmol<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/kg<sub>S</sub>·s];
- $H$  = portata termica [kJ/kmol];
- $\Delta H_r$  = entalpia di reazione [kJ/kmol];

- $R_R =$  raggio esterno del reattore [m];
- $U =$  coefficiente di scambio termico globale [ $W/m^2 \cdot K$ ];
- $T =$  temperatura [K];
- $T_e =$  temperatura esterna [K];
- $C_{ps} =$  calore specifico a pressione costante [kJ/kg];
- $t =$  coordinata temporale [s].

Le equazioni di bilancio di massa e di energia sono accoppiate dal termine cinetico  $R_{H_2S}$ . La cinetica del processo reattivo globale sulla singola particella solida è descritta mediante il modello del nucleo non reagente. Nella cinetica complessiva si è tenuto conto del trasporto di materia (nel film esterno e diffusione nei pori) come fase controllante.

Dall'integrazione dell'equazione che descrive il trasporto di materia ottenuta appunto considerando solo le resistenze del regime di diffusione materiale, si ottiene la relazione espressa dalla:

$$t = \alpha X + \beta \left[ 1 - 3(1-X)^{\frac{2}{3}} + 2(1-X) \right]$$

dove:

- $\alpha = \frac{\rho_s R}{3bk_g c_{ag}}$ ;
- $\beta = \frac{\rho_s R^2}{6bD_{eff} c_{ag}}$ .

Il termine  $b$  presente nelle due definizioni è il coefficiente stechiometrico e rappresenta il numero di moli di ZnO che reagiscono per ogni mole di  $H_2S$ .

### • 1.3 Il procedimento di calcolo

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

- Si assume il profilo di X, T e C al tempo zero per tutto il reattore;
- Si assumono le condizioni all'ingresso del reattore;
- Stima di  $X_{i,j+1}$  col metodo di Eulero;
- Calcolo di  $X_{i,j+1}$  col metodo di Eulero Migliorato;
- Calcolo di  $T_{i+1,j+1}$  col metodo di Eulero Migliorato;
- Calcolo della concentrazione  $C_{H_2S,i+1,j+1}$  e delle altre concentrazioni col metodo di Eulero Migliorato;
- Si itera il calcolo lungo tutto il reattore a partire dal punto 3;
- Si itera il calcolo per l'intervallo temporale successivo a partire dal punto 2.

#### • 1.4 Stima di alcuni parametri

##### Diffusività

La diffusività effettiva dell' $H_2S$  all'interno dello strato di solido che circonda la particella è stata calcolata dalla combinazione delle due diffusività effettive, molecolare e di Knudsen. La diffusività molecolare è stata stimata con le classiche relazioni teoriche derivate dalla teoria cinetica della materia, assumendo che il sistema è costituito da soli  $H_2S$  e  $N_2$ . si è ottenuta una relazione del tipo

$$D_{AB} = \alpha T^\beta,$$

in cui l'esponente  $\beta$  assume il valore di 1.7.

La diffusività di Knudsen è stata stimata con la relazione usuale assumendo per la superficie specifica e per la porosità i valori riportati sulla scheda tecnica del materiale sorbente.

La tortuosità, utilizzando un procedimento molto frequente nell'ambito dello studio dei catalizzatori, è stata assunta pari all'inverso della porosità.

##### Diffusione esterna

Per il calcolo del coefficiente di trasporto di materia nel film gassoso che circonda la particella solida, è stata utilizzata la correlazione proposta per i letti catalitici:

$$j_d = \alpha Re^{-b} \psi$$

Il valore assunto dai due parametri  $\alpha$  e  $b$  dipende dal valore del numero di Reynolds, calcolato assumendo come parametro di velocità quella superficiale. È stato inoltre assunto che il fattore di forma  $\psi$  sia pari al valore 1, caratteristico dei corpi cilindrici.

I parametri fisici ( $\mu$  e  $D_{AB}$ ) sono stati stimati con relazioni teoriche. Si è infine assunto che il gas abbia comportamento ideale.

#### Calore di reazione

È stata utilizzata l'entalpia di reazione standard. I valori delle entalpie di formazione sono stati ottenuti dalla raccolta curata da I. Bahrin (*Thermochemical data of pure substances*).

#### • 1.5 Il programma di calcolo

Il programma di calcolo relativo a questo modello è stato scritto in linguaggio Fortran. Il listato del programma, come i files di input e output sono riportati nel capitolo 4 della presente sezione.

## 2. Acquisizione dei dati sperimentali

Il modello, come già in precedenza detto, consente di ottenere un file di output in cui sono riportati, relativamente all'istante temporale  $t$ , il profilo termico, il profilo di concentrazione di  $H_2S$  in termini di  $ppm_{vol}$ , il profilo di conversione del reagente solido, in funzione della coordinata di lunghezza del letto adsorbente .

Per l'ottenimento dei dati sperimentali necessari alla validazione del modello è stato necessario trovare un modo per visualizzare l'avanzare del fronte di reazione. A tal fine si è stabilito di eseguire delle misure di lunghezza del letto esausto. Infatti, durante la conduzione delle campagne sperimentali, si è potuto verificare che il sorbente, una volta incamerato lo zolfo presente nella corrente gassosa, subisce un cambiamento cromatico, mutando il proprio colore da bianco a grigio. Questa caratteristica è stata sfruttata per misurare in termini di lunghezza e, a partire da questa in termini di volume e peso, la parte di letto reagente coinvolta nella reazione di adsorbimento.

Sono state verificate in primo luogo le seguenti assunzioni sulle condizioni operative reali, su cui sono fondate le ipotesi alla base del modello:

- il regime di pressione è assicurato dalla misura rilevabile visivamente nel manometro di bassa pressione posto nel riduttore di primo stadio sulla linea di alimentazione della miscela  $N_2/H_2S$ , costantemente pari a 1.4 bar(abs);
- il corretto flusso di alimentazione, mantenuto costante durante il tempo di svolgimento della prova, è assicurato dal flussometro posto sul sistema di alimentazione del gas a monte del condotto di imbocco del reattore;
- le condizioni termiche sono assicurate dalla funzione svolta dal forno, al cui interno è posto il reattore, che è provvisto di termocoppia di tipo S resistente all'usura e di un sistema di controllo di tipo Controller B170. Tramite questo equipaggiamento la temperatura è mantenuta costante per tutta la durata prevista dello svolgimento della prova, e può essere visualizzata sul display esterno;

- poiché il gas di alimentazione percorre una lunghezza di circa 40 cm dentro il forno prima di entrare a contatto con il letto reagente, sembra plausibile l'ipotesi che esso vi giunga con le stesse condizioni termiche presenti in quell'ambiente.

In relazione a questi ultimi due punti, poiché nello svolgersi di questo set di campagne sperimentali, non erano a disposizione le sonde per rilevare la temperatura (termocoppie) all'interno del letto, non è stato possibile avere dei dati sperimentali di misurazioni da confrontare coi dati generati con l'esecuzione del programma di calcolo.

La campagna sperimentale si è composta di successive fasi di desolfurazione, condotte per intervalli di tempo fissati, sullo stessa carica di sorbente. Al termine di ciascuna fase, il sistema è stato inertizzato e riportato alle condizioni di temperatura ambiente mediante flussaggio in N<sub>2</sub> (inerte). Una volta arrestata l'alimentazione gassosa al reattore, questo è stato smontato, estratto dal forno e sottoposto ad osservazione per l'acquisizione dei dati sperimentali. Successivamente si è proceduto al riassetto dell'unità di desolfurazione e ad una successiva fase di lavoro che ha previsto lo stesso svolgimento.

Il materiale utilizzato come sorbente è stato il Katalco 32-5 dell J&M Catalysts, in virtù del fatto che è stato reperito, attraverso ricerche e contatti coi fornitori, un maggior numero di dati caratterizzanti tale materiale.

Le condizioni operative e i risultati ottenuti in seguito alla misurazione sull'esaurimento del sorbente, sono riassunti nella tabella 3.1. Le figure 3.1-2, riportate di seguito, mostrano visivamente quanto riscontrato al termine di ciascuna fase di desolfurazione.

PROVA	TEMPERATURA [°C]	PRESSIONE [bar a]	PORTATA DI GAS [NI/h]	TEMPO DELLA FASE DI DESOLFORAZIONE [h]	TEMPO DI DESOLFORAZIONE ASSOLUTO [h]	SORBENTE ESAUSTO [cm <sup>3</sup> ]
1	300	1.4	80	6	6	68.6
2	300	1.4	80	5	11	147

*Tab. 3.1: Condizioni operative e dati sperimentali relativi alle prove condotte per la validazione del modello matematico. In questa sezione di lavoro si è utilizzato il sorbente Katalco 32-5.*



*Fig. 3.1: Acquisizione dei dati sperimentali: misura del letto esausto al termine di una fase di desolfurazione della durata di 6 ore. Dall'immagine è anche osservabile la variazione cromatica subita dal solido in seguito alla captazione di zolfo dal gas e dovuta dunque alla formazione del ZnS. La zona esausta è nettamente separata dalla zona non reagita da una ipotetica superficie di sezione retta, la qual cosa mostra un comportamento verosimilmente comparabile ad un flusso a pistone ideale.*



*Fig. 3.2: Acquisizione dei dati sperimentali: misura del letto esausto al termine di una fase di desolfurazione della durata complessiva di 11 ore. .*

### 3. Discussione dei risultati e conclusioni

La rielaborazione del modello matematico ha previsto l'effettuazione di alcune modifiche, in particolare si è dovuto tener conto della geometria del reattore (dimensioni), della composizione della corrente gassosa da depurare, delle condizioni operative che hanno caratterizzato la campagna sperimentale (grado di riempimento del letto, temperatura di lavoro, et cetera), dei dati sul sorbente (densità, grado di vuoto, composizione). Tale attività ha richiesto non solo la variazione di alcuni parametri in ingresso al programma di calcolo, ma anche modifiche sulle equazioni introdotte nel listato del programma di calcolo.

L'inserimento dei nuovi dati di input ha generato, durante l'esecuzione del programma, forti instabilità di calcolo conseguenti al presentarsi di casi di indeterminazione di carattere matematico. L'analisi di sensitività sui parametri inseriti ha permesso di identificare la fonte del problema, imputandone la causa al valore del raggio del reattore.

Per ovviare a ciò, è stata formulata l'ipotesi di considerare una differente geometria, che assicurasse la corretta esecuzione del programma, intervenendo nello stesso tempo sul valore della portata di gas in entrata all'apparecchiatura, calcolato considerando il dato reale di velocità superficiale ( $v_s = 0.0238 \text{ ms}^{-1}$ ).

L'esecuzione del programma di calcolo ha fornito i dati di output che vengono mostrati sotto forma di grafico nelle figure 3.3-5 seguenti. Nelle figure 3.3 e 3.4 sono riportati il profilo di concentrazione dell' $\text{H}_2\text{S}$  residuo ed il profilo del grado di conversione del sorbente solido lungo l'asse del reattore a diversi tempi di esposizione. In ognuno dei diagrammi illustrati è osservabile l'avanzamento del fronte di reazione. Il tipo di profilo ottenuto è il medesimo per tutte le curve nei differenti istanti di desolfurazione, e la pendenza delle curve è indice dell'ipotesi fatta di fluidodinamica di tipo PFR, validata per altro da quanto potuto osservare sperimentalmente e già discusso in merito alla figura 3.1.

L'avanzamento del fronte reattivo nel letto è osservabile anche nei profili termici illustrati nel diagramma di figura 3.5, dove possono essere individuati i picchi di temperatura (hot spot) dovuti alla reazione.

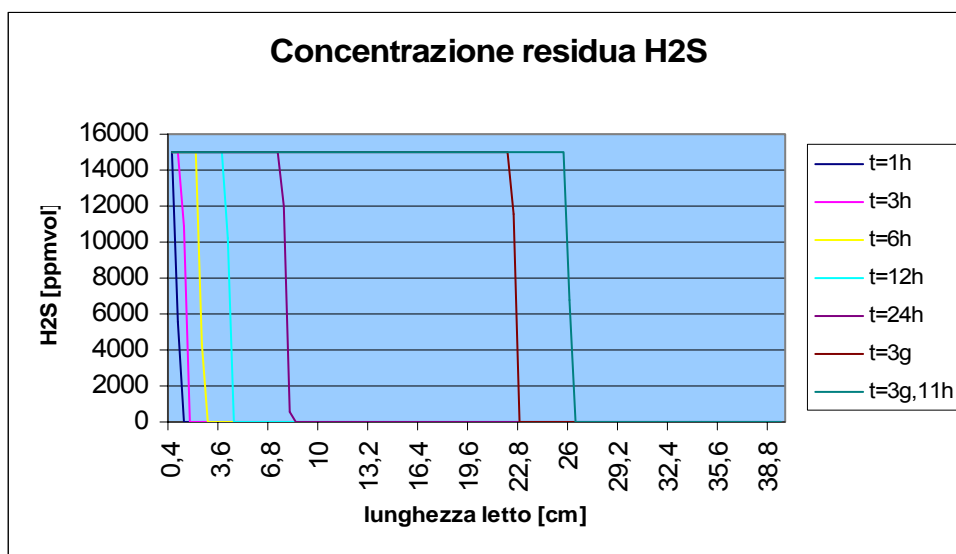


Fig. 3.3: Grafico risultante dall'elaborazione dei dati di concentrazione di H<sub>2</sub>S residua calcolati attraverso il modello matematico.

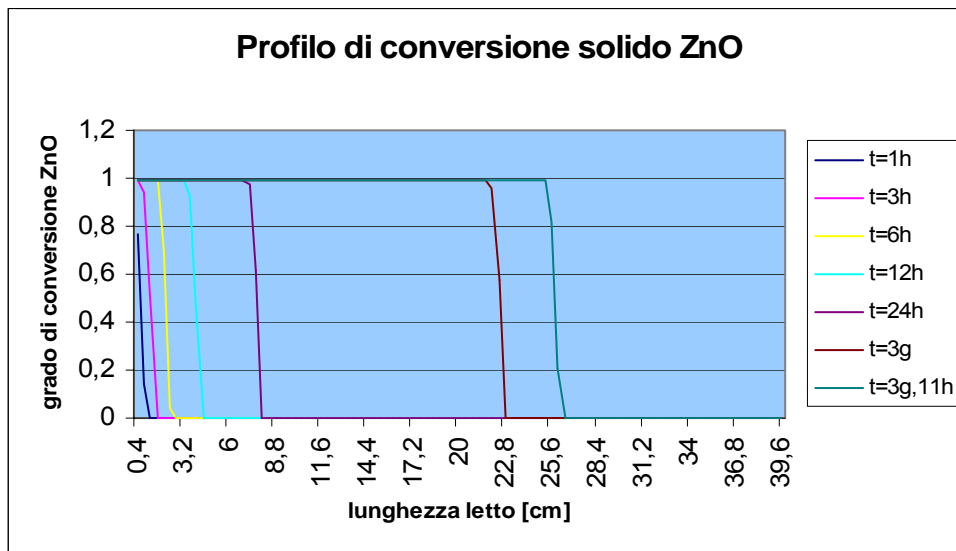


Fig. 3.4: Grafico risultante dall'elaborazione dei dati di conversione del solido sorbente (Katalco 32-5) calcolati attraverso il modello matematico.

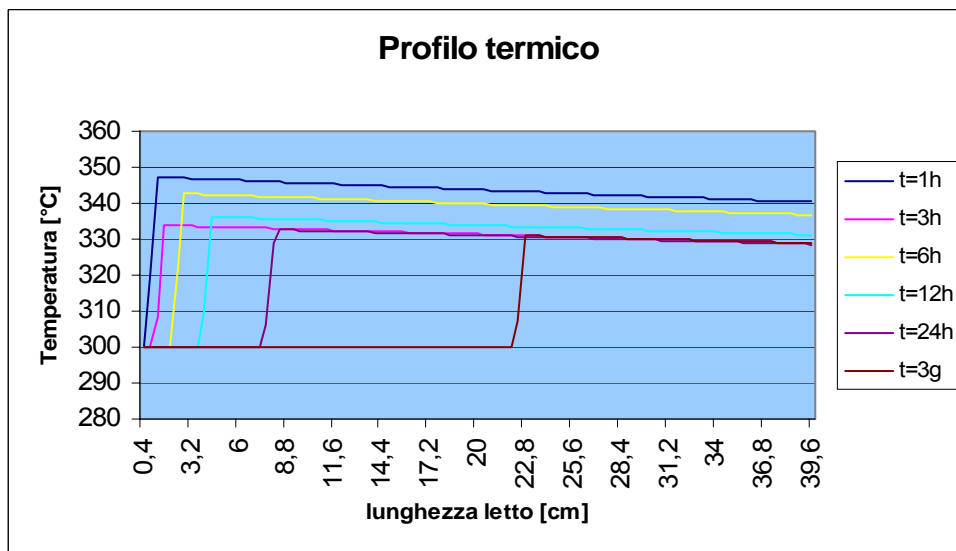


Fig. 3.5: Grafico risultante dall'elaborazione dei dati di temperatura calcolati attraverso il modello matematico.

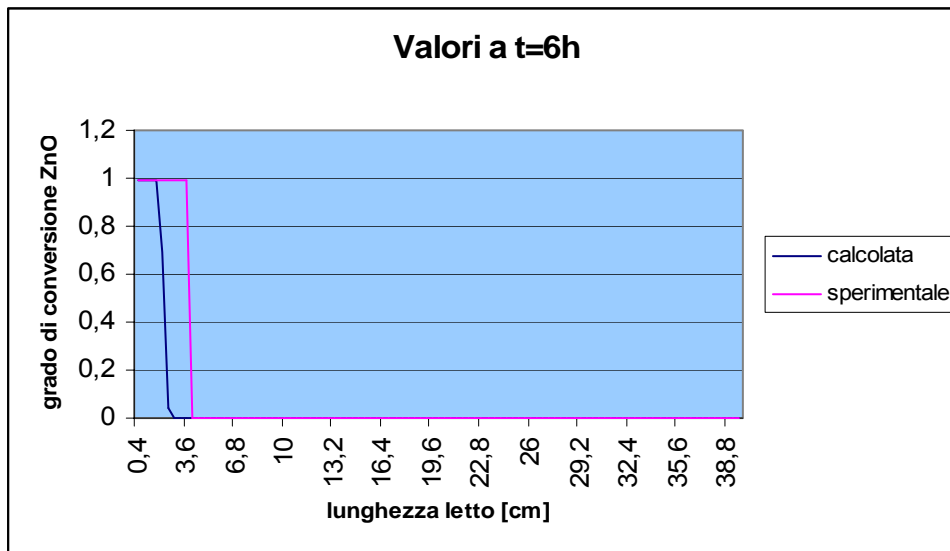


Fig. 3.6: Confronto tra valori calcolati e sperimentali dedotti per una fase di desolfurazione della durata complessiva di 6 ore.

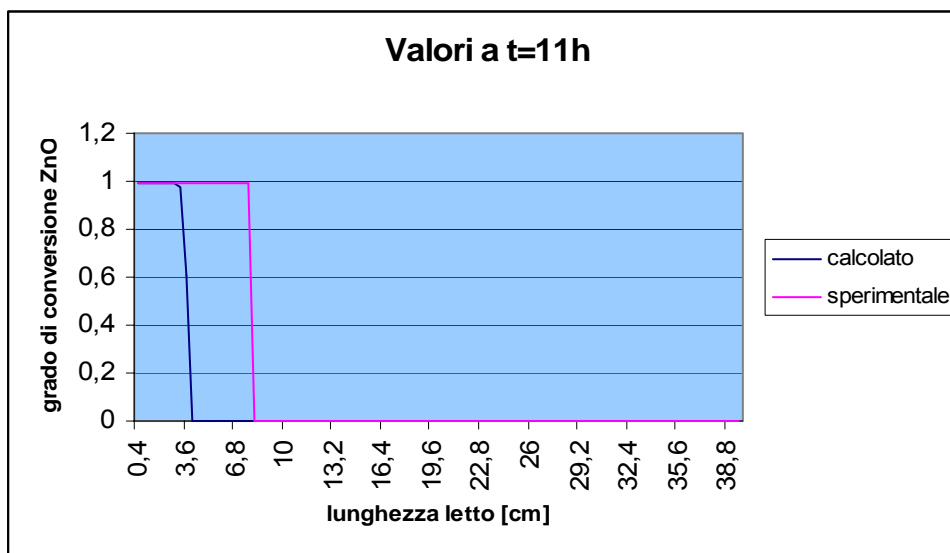


Fig. 3.7: Confronto tra valori calcolati e sperimentali dedotti per una fase di desolfurazione della durata complessiva di 11 ore.

Il modello matematico è stato validato confrontando le performances calcolate nelle specifiche condizioni operative con quelle ottenute in laboratorio.

Nelle figure 3.6-7 è mostrato un test comparativo tra gli output generati dal programma di calcolo e i dati sperimentali acquisiti durante le attività sperimentali per un tempo di desolfurazione rispettivamente di 6 ore e di 11 ore, dal quale è ben evidente il soddisfacente accordo mostrato tra i due trends.

Il gap rilevabile tra i dati calcolati e quelli sperimentali è abbastanza ridotto, ed imputabile ai dati inseriti riguardanti il sorbente ed i parametri calcolati a partire da essi. A questo si aggiunge la semplificazione adottata, nella stesura del modello, di considerare che le particelle di sorbente siano costituite esclusivamente da ZnO puro. Queste ipotesi sono avvalorate dal fatto che la differenza tra valori calcolati e sperimentali non rimane costante, ma aumenta in ragione del tempo, quindi in maniera dipendente presumibilmente dalla cinetica di reazione.

Ulteriori miglioramenti potranno essere apportati quando si possa disporre di dati sul sorbente e sulla cinetica più accurati e mirati al processo in svolgimento.