



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di un sistema innovativo per il trattamento dei gas di coda provenienti dalla desolforazione del syngas da carbone

C. Frau, E. Loria, F. Poggi
F. Manenti, A. Bassani, E. Ranzi

SVILUPPO DI UN SISTEMA INNOVATIVO PER IL TRATTAMENTO DEI GAS DI CODA PROVENIENTI DALLA DESOLFORAZIONE DEL SYNGAS DA CARBONE

Caterina Frau, Eusebio Loria, Francesca Poggi – Sotacarbo SpA

Flavio Manenti, Andrea Bassani, Eliseo Ranzi - Politecnico di Milano - CMIC Dept. “Giulio Natta”

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta da combustibili fossili

Obiettivo: Cattura della CO₂ in Ossi-Combustione

Responsabile del Progetto: ing. Stefano Giammartini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione “*Studi sull'utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Responsabile scientifico ENEA: ing. Paolo Deiana.

Responsabile scientifico SOTACARBO: ing. Enrico Maggio

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 OSSIDORIDUZIONE DI CO ₂ E H ₂ S: IMPOSTAZIONE DEL LAVORO.....	6
3 L'UNITÀ SPERIMENTALE.....	8
3.1 COMPOSIZIONE DEI GAS IMPIEGATI	8
3.2 IL SISTEMA DI ALIMENTAZIONE DEI GAS	9
3.3 IL SISTEMA DI RISCALDAMENTO	11
3.4 RAFFREDDAMENTO GAS E SEGREGAZIONE DELLO ZOLFO SOLIDO	12
3.5 IL REATTORE	13
3.6 UBICAZIONE DEL LABORATORIO SPERIMENTALE	16
3.7 IL SISTEMA DI ANALISI	16
3.7.1 <i>Prelievo del gas</i>	16
3.7.2 <i>Gascromatografia</i>	16
4 CONCLUSIONI.....	19
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	20
6 ALLEGATO 1	21
A. INTRODUZIONE.....	22
B. STRUTTURA DELLO SCHEMA CINETICO E STRUMENTI DI SIMULAZIONE	23
C. CONFRONTI CON DATI DI LETTERATURA	25
C.1 <i>Dati sperimentali di Binoist et al. (2003)</i>	25
C.2 <i>Dati sperimentali di Hawboldtet. al. (2000)</i>	25
C.3 <i>Simulazione di un reattore a flusso longitudinale puro con 5% di H₂S in azoto in ingresso. Sistema SOTACARBO</i>	26
C.4 <i>Simulazione di un reattore a flusso longitudinale puro con 1.5% di H₂S in azoto in ingresso. Sistema</i> <i>SOTACARBO</i>	27
D. SVILUPPI SUCCESSIVI.....	32
D.1 <i>Reazione di H₂S e CO₂</i>	33
<i>Simulazioni di un reattore a flusso con 5% H₂S, 5% CO₂ in azoto in ingresso</i>	33
D.2 <i>Simulazione a 1100 °C con 10% H₂S, 5% CO₂ in azoto</i>	34
<i>Aggiunta di ossigeno</i>	34
E. CONCLUSIONI	36
F. REFERENCES	37

Sommario

Sotacarbo sta avviando, in collaborazione con POLIMI – Politecnico di Milano, Dipartimento CMIC “Giulio Natta”, un’attività di studio e sperimentazione riguardo la reazione di ossidoriduzione di acido solfidrico e anidride carbonica, per la produzione di gas di sintesi, composto essenzialmente da monossido di carbonio, vapore e idrogeno. Lo studio teorico, sviluppato da POLIMI e oggetto di brevetto, propone una reazione ad altissima temperatura in fase gassosa e promette di essere una soluzione particolarmente interessante, vista la possibilità di convertire sostanze dannose e/o pericolose per l’ambiente e l’uomo, quali l’H₂S e il CO₂ in H₂ e CO, che possono ancora rappresentare un vettore energeticamente valido il cui contributo può essere facilmente estrapolato mediante reazione di combustione. Questi risultati, una volta validati con il contributo sperimentale, potranno rappresentare una tecnologia di riconversione particolarmente interessante in impianti di gassificazione che prevedono una linea di cattura di H₂S e CO₂, da cui, attraverso la rigenerazione dell’elemento sequestrante e l’applicazione di tale processo, ottenere un surplus di gas di sintesi e la contemporanea riduzione di emissioni inquinanti.

1 Introduzione

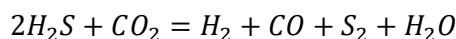
Il Ministero dello Sviluppo Economico e l'ENEA hanno stipulato data 4 marzo 2013 un Accordo di Programma in base al quale è concesso il contributo finanziario per l'esecuzione delle linee di attività del Piano Triennale 2012-2014 della Ricerca e Sviluppo di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale. Il presente report tecnico afferisce al Piano Annuale di Realizzazione 2013, per quanto attiene all'Area "Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente"; nello specifico, si riferisce all'obiettivo della parte B1, del progetto B.2 "Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili".

I temi sviluppati nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA e SOTACARBO S.p.A. afferiscono al "Polo Tecnologico per il Carbone Pulito nell'Area del Sulcis", recentemente costituito con accordi siglati dalla Regione Autonoma Sardegna e MiSE. Tali attività sono finalizzate al perseguimento di un doppio interesse strategico, che si concretizza nel contribuire efficacemente alla riduzione delle emissioni italiane di CO₂ e nel consentire al sistema industriale nazionale di competere in campo internazionale con i principali attori tecnologici nel prossimo futuro. In particolare riguardano lo sviluppo e la messa a punto di studi e applicazioni sperimentali funzionali alla dimostrazione, nel sito del Sulcis nel Sud-Ovest della Sardegna, delle soluzioni tecnologiche più mature applicate ad impianti di produzione energetica equipaggiati con cattura e stoccaggio della CO₂.

A tal proposito Sotacarbo ha avviato una collaborazione con POLIMI – Politecnico di Milano, Dipartimento CMIC "Giulio Natta", per lo svolgimento di un'attività di studio e sperimentazione riguardo la reazione di ossidoriduzione di acido solfidrico e anidride carbonica, per la produzione di gas di sintesi, composto essenzialmente da monossido di carbonio, vapore e idrogeno

2 Ossidoriduzione di CO₂ e H₂S: impostazione del lavoro

I gas di coda provenienti dalla rigenerazione dei solventi utilizzati per la desolforazione sono principalmente costituiti da H₂S, oltre che da CO₂, CO, COS e altri composti organosolfurati. Tali correnti possono essere efficacemente convertite a gas di sintesi in base ad una nuova tecnologia sviluppata presso il Politecnico di Milano secondo la reazione di ossido-riduzione:



Gli studi preliminari di modellazione e sperimentazione hanno mostrato l'efficacia di tale reazione a temperature relativamente elevate, tali per cui si ha la decomposizione termica dell'H₂S, l'ossidazione dello zolfo ivi contenuto a zolfo elementare e, a seguito dello sviluppo di un pool radicalico (H, SH, HSS etc.), la riduzione di CO₂ a CO. Tale processo permette di neutralizzare l'H₂S presente nei gas di coda, così come già avviene per alcuni processi di conversione (i.e. Processo Claus), ma nel contempo valorizza il potenziale di idrogeno contenuto in questa molecola. Inoltre, il carattere innovativo del processo è nell'utilizzo di CO₂ come agente ossidante e non di aria o ossigeno come comunemente avviene. Ciò permette di convertire porzioni significative di CO₂ in gas sintesi.

Il presente progetto ha permesso di approfondire le conoscenze scientifiche e tecnologiche relative a questo processo, nonché di dimostrarne fattibilità e impatto su scale dimostrative ed industriali con forti ricadute in diverse aree tecnologiche come la gassificazione del carbone a basse emissioni, la desolforazione di gas naturale e greggi, la produzione a impatto zero di metanolo e ammoniaca per citarne alcune.

L'interazione tra Politecnico di Milano, Centro Ricerche Sotacarbo e Centro Ricerche ENEA si è dimostrata fortemente sinergica. L'attività sperimentale del Centro di Ricerca di Carbonia permetterà di estendere e convalidare i modelli cinetici e matematici sviluppati presso il Politecnico, caratterizzando quindi in maggior dettaglio i meccanismi di reazione coinvolti nella reazione complessiva di ossido-riduzione per la produzione di gas di sintesi.

Le attività svolte nel corso dell'annualità presente coprono diversi ambiti, tra cui:

- il completamento dell'analisi di letteratura per il sistema reagente C-H-O-S con valutazione dei modelli cinetici disponibili;
- l'allestimento di un laboratorio presso il Centro Ricerche Sotacarbo la cui attività darà il supporto sperimentale al lavoro svolto dal Politecnico;
- l'applicazione del modello cinetico ai parametri scelti per la prima fase sperimentale in programma di pirolisi dell'H₂S;

offrendo la possibilità di effettuare:

- valutazioni preliminari di fattibilità alla scala del processo della tecnologia di produzione di gas di sintesi che saranno successivamente integrate in pacchetti di simulazione di processo (i.e. AspenHysys e Pro/II).
- la sensibilità rispetto ai principali parametri operativi e valutazione delle condizioni limite e programmazione dell'ulteriore sperimentazione, anche rispetto alla reazione di ossido-riduzione di CO₂ con H₂S e convalida del relativo modello cinetico.

La sensibilità rispetto ai principali parametri operativi e valutazione delle condizioni limite e programmazione dell'ulteriore sperimentazione, anche rispetto alla reazione di ossido-riduzione di CO₂ con H₂S e convalida del relativo modello cinetico.

Nello specifico, ulteriori dettagli sullo studio svolto sono riportati nel report *"Ossidoriduzione di CO₂ e H₂S per la produzione di gas di sintesi. Modellazione cinetica e convalida sperimentale"*, che costituisce allegato al presente lavoro, in cui si illustra la struttura del modello cinetico nel suo insieme e gli strumenti di simulazione che ne permettono l'utilizzo. Le previsioni del modello sono poi confrontate con i dati esistenti in letteratura (tra gli altri, si citano i lavori di Binoist et al. (2003) e quelli di Hawboldt et al. (2000) per la pirolisi dell'H₂S, passaggio fondamentale per la formazione del pool radicalico di riduzione della CO₂ [1,2]). Sono riportate inoltre diverse simulazioni a supporto dell'attività sperimentale di SOTACARBO. Tali simulazioni sono risultate utili all'allestimento e taratura degli apparati sperimentali.

Alcuni andamenti preliminari di conversione dell'H₂S e della CO₂ in syngas mostrano le potenzialità e l'efficacia della tecnologia. L'attività di ricerca richiede tuttavia consistenti convalide sperimentali e rimodulazioni matematiche alla scala cinetica prima di poter passare a simulazioni affidabili alla scala del processo.

3 L'unità sperimentale

L'unità sperimentale è costituita da un circuito aperto a pressione atmosferica alimentato da gas in bombole attraverso un sistema di adduzione provvisto di controllore di flusso. Il cuore del sistema è costituito da un reattore tubolare in quarzo. Per garantire adeguate condizioni termiche, il reattore è collocato all'interno di un forno tubolare. A valle del reattore il gas è inviato ad un sistema di raffreddamento, costituito da una washing bottle in cui viene fatto gorgogliare in una soluzione acquosa, che opera la separazione dello zolfo presente in fase gas sotto forma di precipitato solido.

L'intero circuito è stato pensato e dimensionato per lavorare a temperature fino a 1200°C e pressione atmosferica.

Uno schema della sezione di sperimentazione, in cui sono rappresentati, in maniera semplificata, i vari componenti che si è supposto siano necessari al funzionamento del sistema, è riportato nella Figura 3.1.

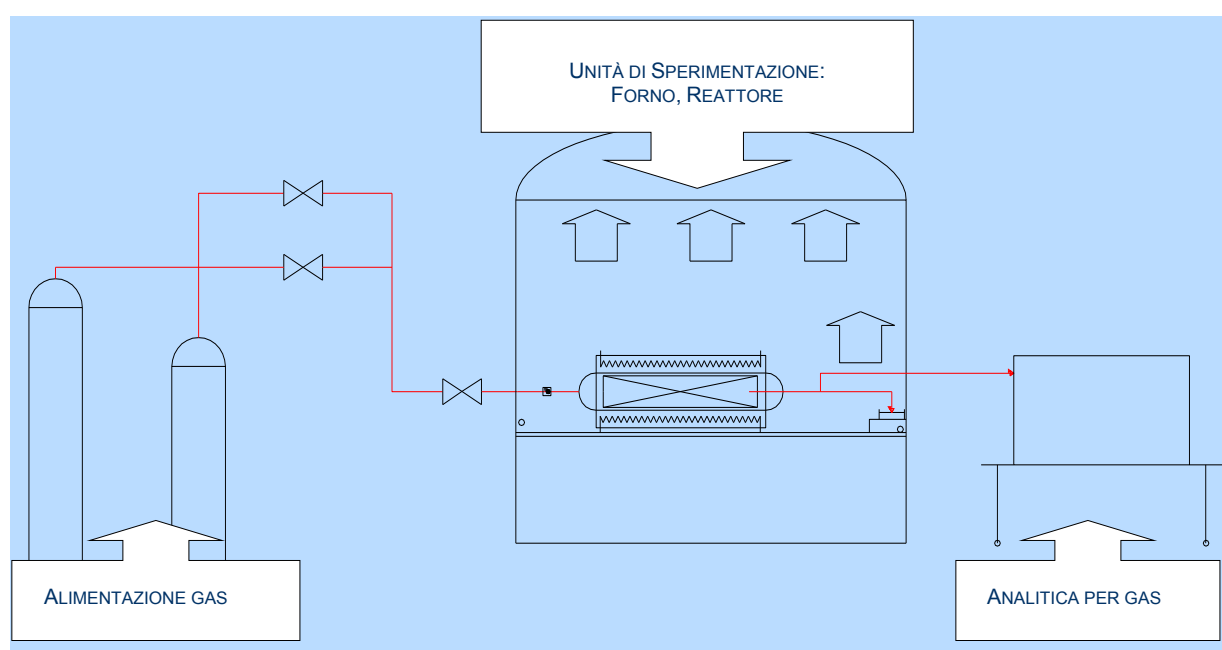


Fig. 3.1 Schema dell'unità sperimentale

3.1 Composizione dei gas impiegati

In questa prima fase dell'attività sperimentale di validazione dei dati cinetici, verrà utilizzata una miscela di gas fittizia, preparata ad hoc, di tipo bicomponente con H_2S in diluizione fissata in inerte (H_2S/N_2 o H_2S/CO_2).

Al momento, pertanto, l'attenzione durante le prove sperimentali è concentrata sul comportamento del sistema reagente costituito dalle sole specie interessate, rimandando ad una seconda fase la valutazione circa le possibili influenze di altre specie (es. altri contaminanti o vapore d'acqua) sul processo.

Durante l'allestimento dell'unità sperimentale si è presentata la difficoltà di poter disporre di un sistema di miscelazione che garantisca una diluizione di H_2S inferiore al 5%, e di poter disporre di gas in bombola con elevata concentrazione di H_2S . In ultima analisi, dunque, si è deciso di utilizzare miscele della composizione voluta realizzate industrialmente.

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 predisposta una linea di N_2 , anche esso proveniente da bombole.

3.2 Il sistema di alimentazione dei gas

Le bombole sono alloggiare, per motivi di sicurezza, su una rastrelliera 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 N₂ 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 3.2 è riportato uno schema della stazione di somministrazione dei gas.

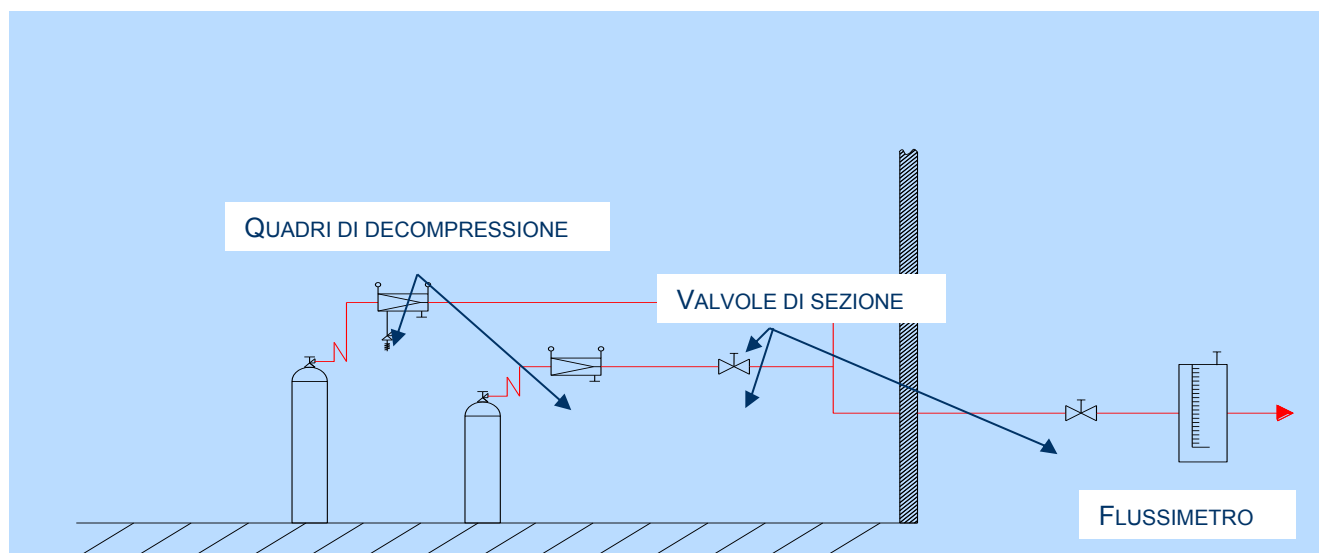


Fig.3.2. Schema della stazione di stoccaggio, alimentazione e controllo dei gas

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, e protette dall'azione diretta dei raggi solari e collegate ai rispettivi quadri di decompressione tramite serpentine (Figura 3.3), di cui una realizzata in acciaio inox AISI 316L (compatibile con la miscela H₂S/N₂) e l'altra con tubo in rame (compatibile N₂) avvolte entrambe ad anello.



Figura 3.3. Serpentine di collegamento per la bombola contenente H₂S/N₂ (foto a sinistra) e per la bombola contenente N₂ (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 e illustrate nelle successive Figure 3.4 e 3.5.

Gruppo di riduzione di primo stadio (linea miscela H₂S/N₂):

- 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 Ø63 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.

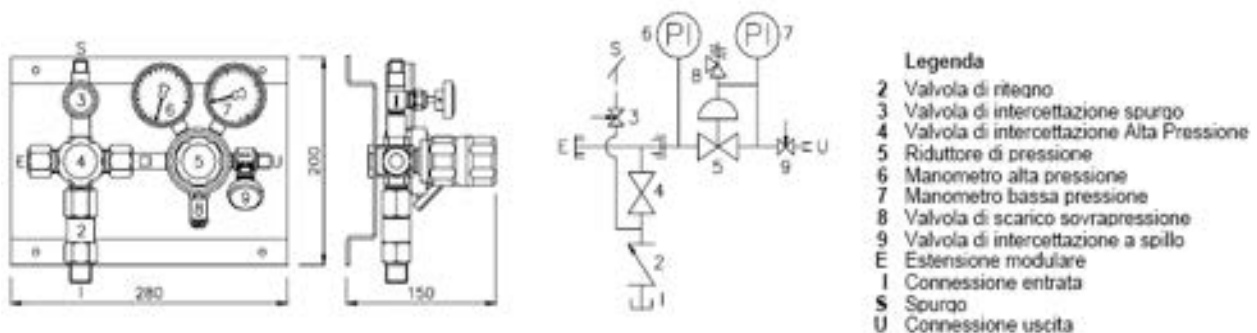


Figura 3.4. Gruppo di riduzione di primo stadio per gas in miscela H₂S/N₂

Gruppo di riduzione di primo stadio (linea N₂):

- 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 Ø63 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.

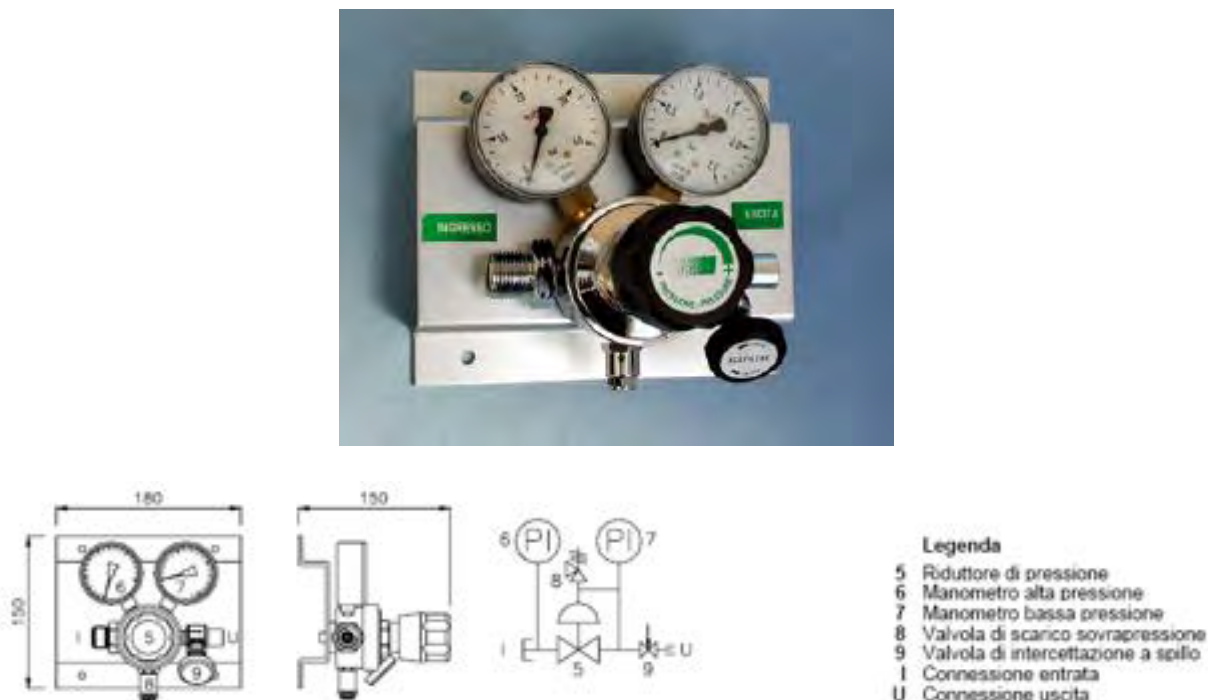


Figura 3.5. Gruppo di riduzione di primo stadio per gas N2

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: N2 + 1,5% H2S
- Portata: 10-100 l/h;
- Tolleranza di precisione: +/- 5%.

3.3 Il sistema di riscaldamento

Le condizioni termiche operative necessarie allo svolgimento della reazione sono garantite dalla presenza di un forno tubolare (Figura 3.6), al cui interno viene collocato il tubo di lavoro (nel presente caso costituito dal reattore).

Il riscaldatore, di fornitura Nabertherm, è 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 1200°C. 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:

- Massima temperatura di esercizio: 1200 °C;
- Lunghezza della zona riscaldata: 700 mm, con tubo integrato diametro interno 75mm;
- Lunghezza del tubo: 750 mm;
- Uniformità di temperatura: zona a temperatura uniforme da 265 mm con tolleranza +/-5°C;
- Rampa di riscaldamento alla Tmax – 100°C: 45 min approssimativamente;

- Alimentazione: 3.0 kW;
- Termocoppia: di serie di tipo N;
- Controller B170.



Figura 3.6. Fornace tubolare compatta da laboratorio (Nabertherm)

3.4 Raffreddamento gas e segregazione dello zolfo solido

Il flusso gassoso viene inviato, tramite condotto in pyrex, a gorgogliare in una washing bottle (Figura 3.7) per il raffreddamento e dove lo zolfo viene trattenuto sotto forma di precipitato solido.



Fig.3.7: Washing bottle (particolare)

3.5 Il reattore

Il modello teorico di riferimento adottato per il reattore è il Plug Flow o a flusso a pistone: la variazione delle grandezze che evolvono nel reattore per effetto della reazione (composizione, temperatura, etc.) si manifesta solo in direzione assiale.

Il reattore, realizzato in quarzo artigianalmente dalla ditta Buccioli su progetto e specifiche fornite da Sotacarbo, è caratterizzato da un diametro interno di 5 cm. Grazie alla presenza di griglie forate, una mobile, costituita da uno stantuffo forato, ed una fissa, è possibile inserire materiale solido di riempimento (inerte o attivo), per un volume massimo pari a 785 cm³.

Il reattore è stato realizzato in parti distinte e raccordabili, in maniera tale da consentire l'eventuale riempimento e svuotamento del letto, opportunamente connesse onde evitare trafilamenti 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 3.8, 3.9, 3.10 mostrano i particolari di quanto realizzato.



Figura 3.8. Reattore tubolare



Figura 3.9. Particolare della griglia fissa per l'alloggiamento del letto solido



Figura 3.10. Particolare della griglia mobile per l'alloggiamento del letto solido

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 3.11 e 3.12.



Figura 3.11. Condotto di adduzione gas (Sono identificabili il bocchello per l'inserimento della sonda di controllo ed il bocchello predisposto per l'alimentazione ausiliaria, dotato di rubinetto)



Figura 3.12. Condotto di output gas (Sono identificabili il bocchello per l'inserimento della sonda di controllo - in basso- ed il bocchello per il prelievo -in alto-.

3.6 Ubicazione del laboratorio sperimentale

La scelta dell'ubicazione del laboratorio è stata dettata soprattutto da considerazioni legate alla salvaguardia delle condizioni di salute e sicurezza degli addetti all'attività.

Infatti, l'H₂S contenuto, sia pure in basse concentrazioni, nel flusso gassoso di reazione, 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'H₂S 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.

Al fine di assicurare i più alti standard di sicurezza agli operatori che vi andranno a svolgere le attività sperimentali, il laboratorio è stato allestito in un box adeguatamente progettato e realizzato, afferente alla Piattaforma Pilota Sotacarbo. Tale soluzione permette che non si instaurino condizioni di rischio dovute al possibile raggiungimento di soglie di pericolo per la presenza di gas in atmosfera in quanto il box è dotato di sufficiente aerazione, e limita l'esposizione al rischio ad un numero minimo di lavoratori direttamente coinvolti nell'attività.

3.7 Il sistema di analisi

3.7.1 Prelievo del gas

La pressione all'interno del reattore è leggermente superiore alla pressione atmosferica, inoltre la temperatura del gas che attraversa il letto viene ridotta nel passaggio della zona non riscaldata del reattore. 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.

3.7.2 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 compressione 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 3.13, 3.14 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 seguenti vengono riportati i diversi gas con i rispettivi tempi di ritenzione.

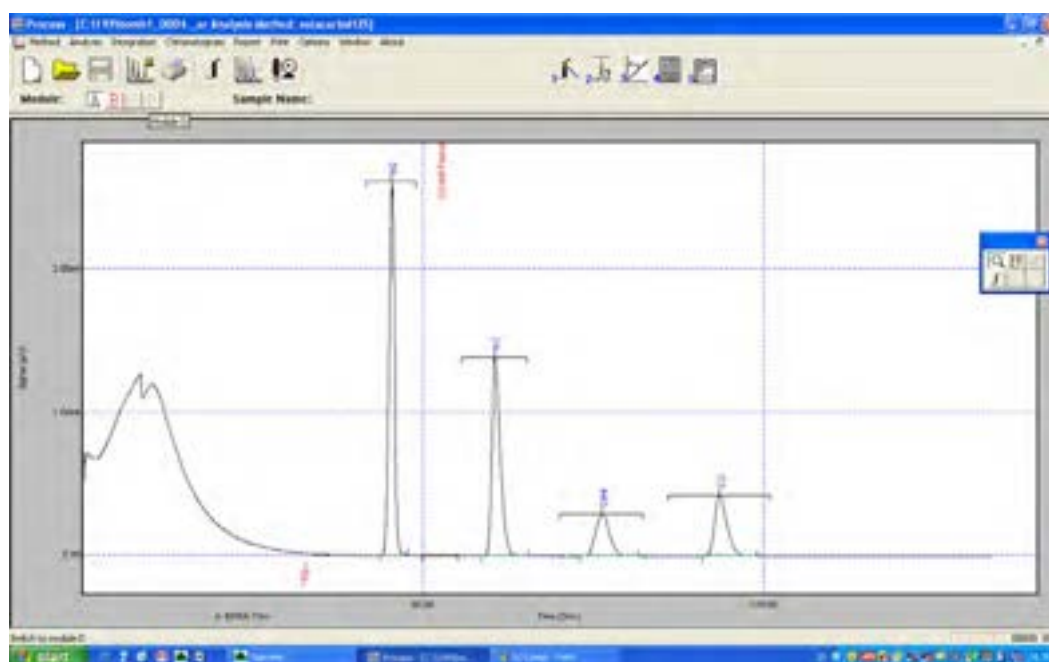


Figura 3.13. Foglio di lavoro con il cromatogramma risultante operando con il canale MolSieve 5A

Tabella 3.1. 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.

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

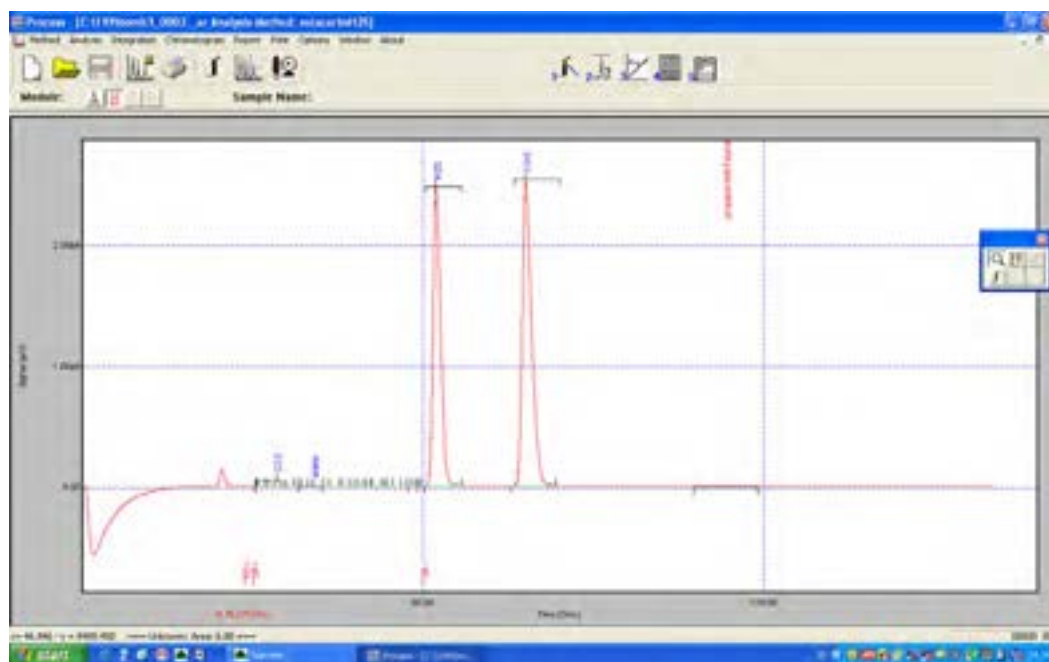


Figura 3.14. Foglio di lavoro con il cromatogramma risultante operando con il canale PORA PLOT Q

Tabella 3.2. 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.

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

4 Conclusioni

I gas di coda provenienti dalla rigenerazione dei solventi utilizzati per la desolforazione sono principalmente costituiti da H_2S , oltre che da CO_2 , CO, COS e altri composti organosolforati. Tali correnti possono essere efficacemente convertite a gas di sintesi in base ad una nuova tecnologia sviluppata presso il Politecnico di Milano.

Gli studi preliminari di modellazione e sperimentazione hanno mostrato l'efficacia di tale reazione a temperature relativamente elevate, tali per cui si ha la decomposizione termica dell' H_2S , l'ossidazione dello zolfo ivi contenuto a zolfo elementare e, a seguito dello sviluppo di un pool radicalico (H, SH, HSS etc.), la riduzione di CO_2 a CO. Tale processo permette di neutralizzare l' H_2S presente nei gas di coda, così come già avviene per alcuni processi di conversione (i.e. Processo Claus), ma nel contempo valorizza il potenziale di idrogeno contenuto in questa molecola. Inoltre, il carattere innovativo del processo è nell'utilizzo di CO_2 come agente ossidante e non di aria o ossigeno come comunemente avviene. Ciò permette di convertire porzioni significative di CO_2 in gas sintesi.

Il presente report offre una riesamina delle attività svolte nell'ambito della Ricerca di Sistema Elettrico tra il Politecnico di Milano e il Centro Ricerche di SOTACARBO. L'interazione ha permesso di mettere le prime basi di collaborazione sperimentale e modellistica per la convalida di una nuova tecnologia di ossido-riduzione delle emissioni (H_2S e CO_2) e loro conversione a gas di sintesi.

Tale tecnologia è promettente per diversi ambiti dell'industria di generazione di potenza e di processo. Per esempio, sul medio termine, offre la possibilità di sviluppare nuovi sistemi di gassificazione del carbone a zero-emissioni di CO_2 .

Gli studi preliminari di modellazione e sperimentazione hanno mostrato l'efficacia della tecnologia e permesso di fare le prime valutazioni di condizioni operative ottimali. Lo studio di pirolisi si è dimostrato un passaggio chiave per la comprensione dei fenomeni alla base dell'ossido-riduzione di H_2S e CO_2 . La decomposizione termica dell' H_2S , l'ossidazione dello zolfo ivi contenuto a zolfo elementare e lo sviluppo di un pool radicalico con relative specie (H, SH, HSS, etc.) è stato sviluppato ed è pronto per l'integrazione in un modello cinetico più complesso che coinvolga anche l'ossidazione delle specie e gli organo-solforati.

L'immediato sviluppo riguarderà pertanto lo studio del sistema reagente S-H-O e la relativa convalida. Il medesimo approccio sperimentale e modellistico verrà adottato per l'estensione del modello cinetico e la sua convalida anche per i sistemi reagenti S-H-C, S-H-C-O e S-H-C-O-N.

A fronte di questa prima interazione, si prevede un'intensificazione dei rapporti tra Politecnico di Milano e Centro Ricerche di SOTACARBO per trasferire le competenze di simulazione a livello cinetico e a livello processistico per favorire le attività di sperimentazione.

In aggiunta, l'attività comporterà lo sviluppo di strumenti software per il supporto della programmazione della sperimentazione (design of experiment) con la possibilità di effettuare misurazioni e campagne sperimentali mirate e, quindi, di razionalizzare i costi operativi e le spese di consumables.

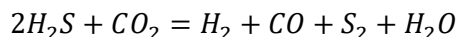
5 Riferimenti bibliografici

1. Binoist, M., Labégorre, B., Monnet, F., Clark, P. D., Dowling, N. I., Huang, M., ... & Marquaire, P. M. (2003). Kinetic Study of the Pyrolysis of H₂S. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(17), 3943-3951.
2. Hawboldt, K. A., Monnery, W. D., & Svrcek, W. Y. (2000). New experimental data and kinetic rate expression for H₂S pyrolysis and re-association. *Chemical Engineering Science*, 55(5), 957-966.

6 Allegato 1

A. Introduzione

I gas di coda provenienti dalla rigenerazione dei solventi utilizzati per la desolforazione sono principalmente costituiti da H_2S , oltre che da CO_2 , CO , COS e altri composti organosolforati. Tali correnti possono essere efficacemente convertite a gas di sintesi in base ad una nuova tecnologia sviluppata presso il Politecnico di Milano secondo la reazione di ossido-riduzione:



Gli studi preliminari di modellazione e sperimentazione hanno mostrato l'efficacia di tale reazione a temperature relativamente elevate, tali per cui si ha la decomposizione termica dell' H_2S , l'ossidazione dello zolfo ivi contenuto a zolfo elementare e, a seguito dello sviluppo di un pool radicalico (H , SH , HSS etc.), la riduzione di CO_2 a CO . Tale processo permette di neutralizzare l' H_2S presente nei gas di coda, così come già avviene per alcuni processi di conversione (i.e. Processo Claus), ma nel contempo valorizza il potenziale di idrogeno contenuto in questa molecola. Inoltre, il carattere innovativo del processo è nell'utilizzo di CO_2 come agente ossidante e non di aria o ossigeno come comunemente avviene. Ciò permette di convertire porzioni significative di CO_2 in gas sintesi.

Il presente progetto ha permesso di approfondire le conoscenze scientifiche e tecnologiche relative a questo processo, nonché di dimostrarne fattibilità e impatto su scale dimostrative ed industriali con forti ricadute in diverse aree tecnologiche come la gassificazione del carbone a basse emissioni, la desolforazione di gas naturale e greggi, la produzione a impatto zero di metanolo e ammoniaca per citarne alcune.

L'interazione tra Politecnico di Milano, Centro Ricerche Sotacarbo e Centro Ricerche ENEA si è dimostrata fortemente sinergica e ha permesso di estendere e convalidare i modelli cinetici e matematici sviluppati presso il Politecnico, caratterizzando quindi in maggior dettaglio i meccanismi di reazione coinvolti nella reazione complessiva di ossido-riduzione per la produzione di gas di sintesi.

Le attività svolte nel corso dell'attività coprono diversi ambiti, tra cui:

- Il completamento dell'analisi di letteratura per il sistema reagente C-H-O-S con valutazione dei modelli cinetici disponibili.
- Il supporto all'attività sperimentale di pirolisi di H_2S da effettuare presso SOTACARBO.

offrendo la possibilità di effettuare:

- Valutazioni preliminari di fattibilità alla scala del processo della tecnologia di produzione di gas di sintesi che saranno successivamente integrate in pacchetti di simulazione di processo (i.e. AspenHysys e Pro/II).
- La sensitività rispetto ai principali parametri operativi e valutazione delle condizioni limite e programmazione dell'ulteriore sperimentazione, anche rispetto alla reazione di ossido-riduzione di CO_2 con H_2S e convalida del relativo modello cinetico.

Nello specifico, questo rapporto illustra la struttura del modello cinetico nel suo insieme e gli strumenti di simulazione che ne permettono l'utilizzo (Paragrafo 2). Le previsioni del modello sono confrontate con i dati esistenti in letteratura (Paragrafo 3). Tra gli altri, si citano i lavori di Binoist et al. (2003) e quelli di Hawboldt et al. (2000) per la pirolisi dell' H_2S , passaggio fondamentale per la formazione del pool radicalico di riduzione della CO_2 su cui si è soffermati per questa prima fase di interazione. Il Paragrafo 3 riporta diverse simulazioni a supporto dell'attività sperimentale di SOTACARBO. Tali simulazioni sono risultate utili all'allestimento e taratura degli apparati sperimentali.

La complessa cinetica di pirolisi dell' H_2S ha richiesto un notevole sforzo modellistico e sperimentale per la comprensione dei meccanismi di reazione e per il tuning del modello cinetico nel suo complesso e delle singole reazioni chimiche costituenti il modello stesso.

Gli sviluppi successivi per la convalida della tecnologia sono pertanto descritti nel Paragrafo 5. Alcuni andamenti preliminari di conversione dell' H_2S e della CO_2 in syngas mostrano le potenzialità e l'efficacia della tecnologia. L'attività di ricerca richiede tuttavia ulteriori convalide sperimentali e

rimodulazioni matematiche alla scala cinetica prima di poter passare a simulazioni affidabili alla scala del processo.

B. Struttura dello schema cinetico e strumenti di simulazione

Gli schemi cinetici rappresentano uno strumento largamente utilizzato e convalidato per lo studio di processi di combustione. Una volta definite le proprietà termodinamiche (calore specifico, entalpia e entropia) per tutte le specie chimiche presenti nel sistema analizzato, per la costruzione di uno schema cinetico dettagliato, si considerano tutte le reazioni in cui tali specie sono coinvolte e le relative proprietà di trasporto (conducibilità termica, viscosità, coefficienti di diffusione materiale). Gli schemi cinetici si possono dividere in due diverse famiglie: molecolari (o stechiometrici) e meccanicistici. I primi vengono impiegati qualora si vogliano effettuare analisi macroscopiche del fenomeno, considerando le reazioni globali tra le molecole. Un modello meccanicistico viene invece sviluppato quando è necessario esaminare in maggior dettaglio i diversi atti elementari di reazione tra le molecole e i radicali, considerando tutte le reazioni cineticamente semplici o almeno tutte quelle ritenute significative.

Presso il Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica del Politecnico di Milano, è in corso di studio uno schema cinetico che tenga conto dei fenomeni riguardanti la cinetica di Zolfo, Carbonio e Azoto e della formazione dei relativi ossidi. L'approccio seguito in questa ricerca è di tipo gerarchico:

- 1) Sistema reagente S-H: pirolisi H_2S .
- 2) Sistema reagente S-H-O: combustione H_2S .
- 3) Sistema reagente S-H-C: pirolisi di idrocarburi con aggiunta di H_2S
- 4) Sistema reagente S-H-C-O.
- 5) Sistema reagente S-H-C-O-N.

Ad oggi è stata sviluppata la struttura dello schema cinetico per il sistema reagente S-H, ovvero della pirolisi di H_2S , che coinvolge le seguenti reazioni elementari:

- $H_2S+M=H_2+S+M$
- $H_2S+H=SH+H_2$
- $H_2S+S=SH+SH$
- $S+H_2=SH+H$
- $S+SH=S_2+H$
- $H+S_2+M=HSS+M$
- $H+HSS=SH+SH$
- $SH+SH+M=HSSH+M$
- $SH+HSS=H_2S+S_2$
- $H+HSS=H_2+S_2$
- $H+HSS=H_2S+S$
- $S+HSS=S_2+SH$
- $HSS+HSS=HSSH+S_2$
- $HSSH+H=HSS+H_2$
- $HSSH+H=H_2S+SH$
- $HSSH+SH=H_2S+HSS$
- $HSSH+S=HSS+SH$
- $H+S+M=SH+M$
- $S+S+M=S_2+M$
- $H_2S+S+M=HSSH+M$

Lo schema cinetico è stato convalidato attraverso la simulazione di dati sperimentali ricavati dalla letteratura (Paragrafo 3), ottenuti generalmente in reattori ideali. Nel contempo, un nuovo apparato sperimentale è stato realizzato presso i laboratori del Centro di Ricerca di SOTACARBO S.p.A. e si prevede che sia in grado di fornire le sperimentazioni complementari e ridondanti rispetto a quanto già presente in letteratura. Tali sperimentazioni permetteranno di comprendere il comportamento del sistema nelle

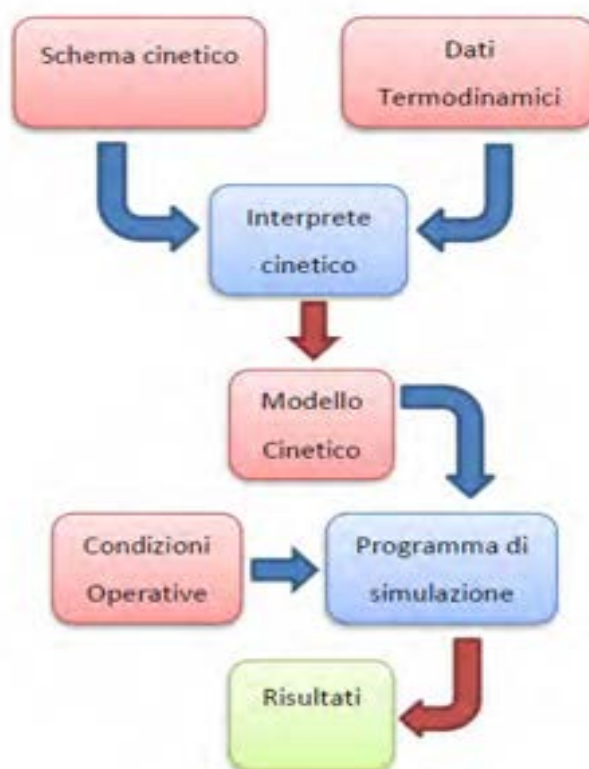
condizioni operative definite, nonché in diversi range operativi non ancora studiati. Inoltre, tali dati sperimentali offriranno un valido supporto per la convalida progressiva delle diverse famiglie di reazione del modello cinetico a partire dalla pirolisi di H_2S .

Fra i diversi strumenti a nostra disposizione, utili sia per convalida dello schema cinetico dettagliato introdotto, sia per propositi di modellazione è stato scelto lo strumento di simulazione DSMOKE.

DSMOKE è un codice di calcolo nato con il primo obiettivo di simulare diversi tipi di reattori ideali e modellare numericamente sistemi reagenti dal punto di vista cinetico. Essi sono stati sviluppati per andare incontro all'aumento costante della complessità dei calcoli richiesta per la simulazione dei fenomeni governanti complessi schemi cinetici dettagliati, spesso accoppiata con simulazione multi-dimensionale. Il software richiede la compilazione di schemi cinetici con dati termodinamici per mano di un interprete che restituisce un modello cinetico nei formati necessari al programma di simulazione.

Dalla successiva definizione delle condizioni operative e del tipo di reattore (o reattori) da simulare, il modello cinetico viene applicato al caso in esame dal programma di simulazione vero e proprio, il quale restituisce in un file di output di tipo testuale, i risultati del calcolo. La simulazione tiene conto delle varie proprietà chimico-fisiche coinvolte tra cui composizione, temperatura, pressione, conversione, calore di reazione, calore scambiato.

La struttura "a blocchi" può essere riassunta come segue:



Il linguaggio di programmazione utilizzato per la scrittura è un'integrazione di Fortran (linguaggio di tipo procedurale) e C++ (linguaggio orientato agli oggetti).

DSMOKE nasce come un codice avanzato di cinetica chimica per la simulazione di sequenze di diversi reattori in serie o in parallelo, eventualmente accoppiati con miscelatori e/o separatori.

DSMOKE possiede inoltre un'interfaccia semplice per la costruzione di reti di reattori ed è presente uno strumento di analisi di sensitività per la verifica di quali reazioni hanno un importante contributo sul risultato della simulazione è una caratteristica.

C. Confronti con dati di letteratura

Dalla letteratura corrente sono stati reperiti dei dati sperimentali riguardanti la pirolisi di H_2S ed eventuali meccanismi di reazione proposti. È utile premettere che lo studio di pirolisi dell' H_2S è stato affrontato soltanto in pochi casi e centri di ricerca. Per i seguenti grafici di confronto, le prove sperimentali sono rappresentate come punti, mentre le previsioni del modello cinetico sono rappresentate con linee tratteggiate.

C.1 Dati sperimentali di Binoist et al. (2003)

Gli autori hanno ottenuto i dati sperimentali utilizzando un apparato costituito da un reattore continuo, miscelato grazie ad un jet-mix che consente una perfetta miscelazione in tutto il volume di reazione (Jet-Stirred-Reactor, JSR). Il reattore pertanto si può considerare perfettamente miscelato il che lo rende particolarmente adatto a studi di tipo cinetico dato che concentrazione all'uscita del reattore corrisponde alla composizione che si ha all'interno dello stesso. Il materiale con cui è stato costruito il reattore deve essere tale da evitare effetti catalitici sulla reazione che avviene al suo interno. In questo caso Binoist et al. hanno optato per un reattore in quarzo che garantisce una attività catalitica nulla (al contrario dell'allumina che non garantirebbe tale proprietà).

La simulazione e il confronto con i dati sperimentali di Binoist et al. sono stati ottenuti in un reattore JSR isoterma alle seguenti condizioni operative:

1. $T = 850\text{--}1050\text{ }^\circ\text{C}$
2. Pressione atmosferica
3. Tempo di contatto 1 – 1.6 s

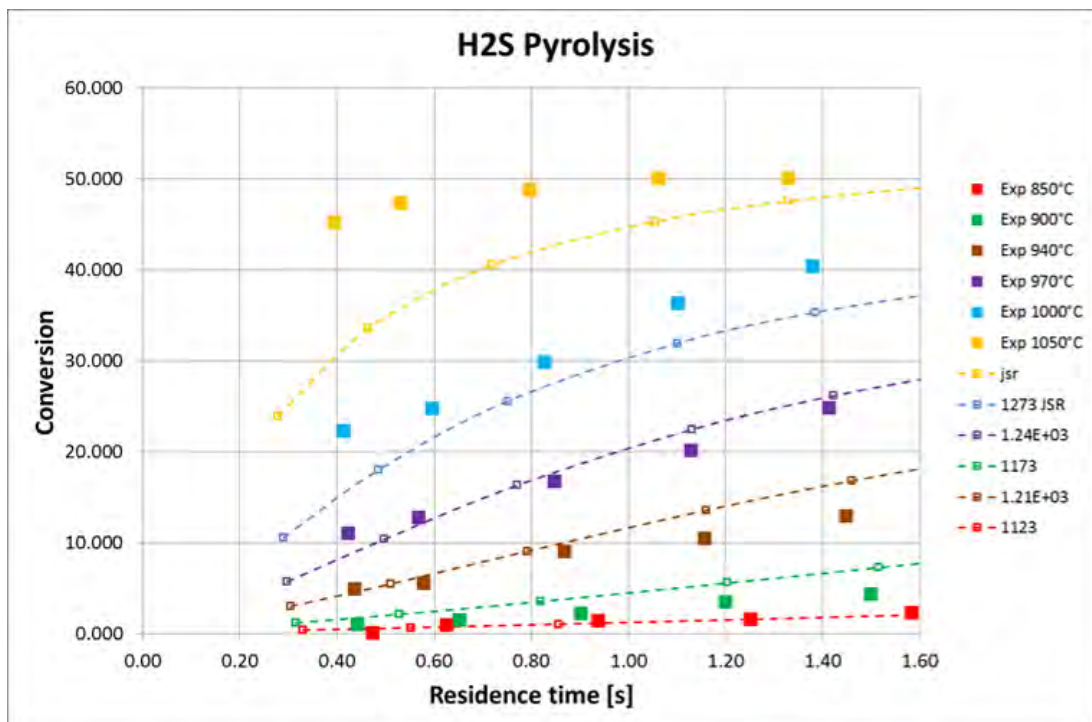


Figure C.1. Pirolisi di H_2S in assenza di zolfo (5% di H_2S in argon).

C.2 Dati sperimentali di Hawboldt et al. (2000)

Nel secondo articolo considerato, Hawboldt et al. studiano la pirolisi di H_2S in un reattore assimilabile ad un PFR isoterma. Il reattore è in quarzo per evitare eventuali effetti catalitici indesiderati. La simulazione e il confronto con i dati sperimentali di Hawboldt et al. sono quindi stati ottenuti in un reattore PFR isoterma alle seguenti condizioni operative:

1. $T = 850\text{--}1150\text{ }^{\circ}\text{C}$
2. Pressione atmosferica
3. Tempo di contatto 1 – 1.2 s

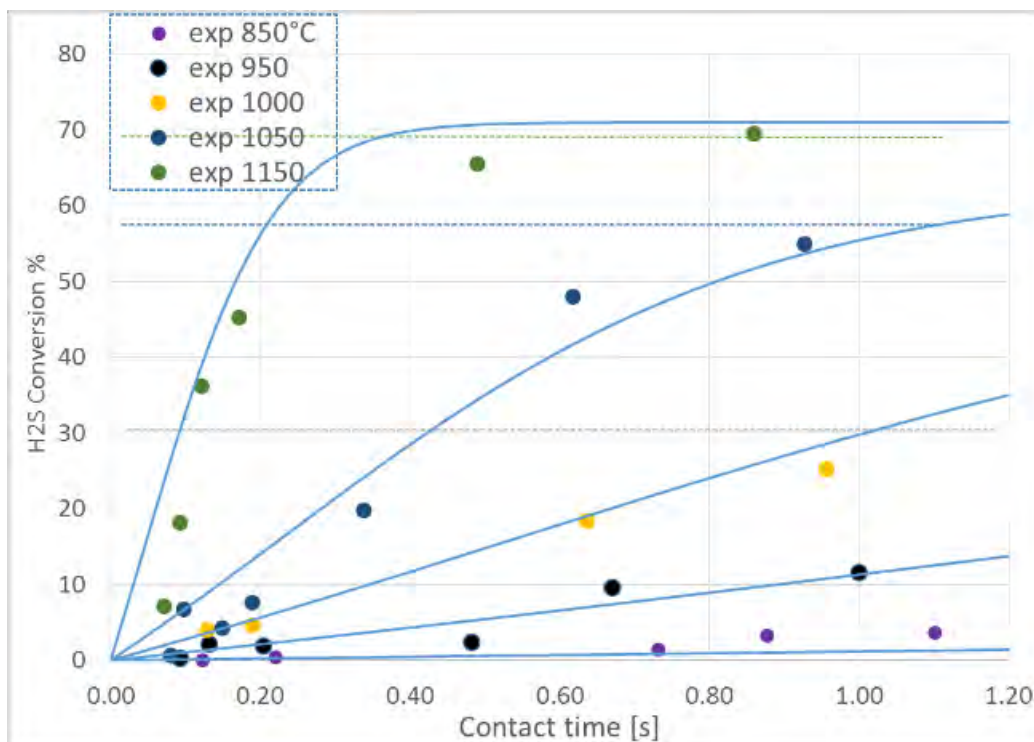


Figure C.2. Pirolisi di H₂S in assenza di zolfo (2.5% di H₂S in azoto).

C.3 Simulazione di un reattore a flusso longitudinale puro con 5% di H₂S in azoto in ingresso. Sistema SOTACARBO

Le simulazioni riportate in seguito riportano le previsioni del modello per il laboratorio sperimentale messo a punto presso SOTACARBO. Il modello mostra come, dopo circa 0.3 s il sistema raggiunga una condizione prossima all'equilibrio tra H₂S e H₂. Questo è confermato dalle predizioni del modello (condizioni iniziali, finali e per un tempo di contatto pari a circa 0.3 s) di seguito riportate.

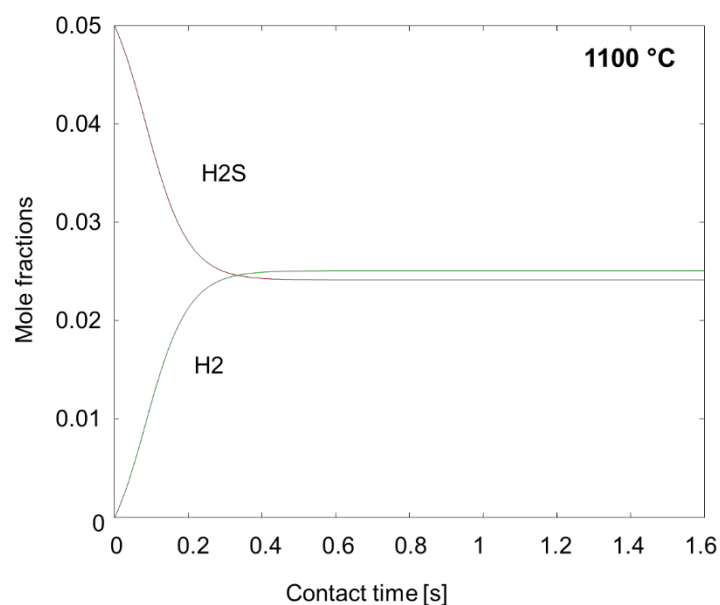


Figure C.3. Pirolisi di H2S, reattore a flusso longitudinale.

INITIAL CONDITIONS

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]	RATE [kg/s]
0.00000000E+00	1373.2	1.000	0.2513	28.32	0.30

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.8431126E-02	0.9500000E+00	0.9398314E+00	
H2S0.4437435E-03	0.5000000E-01	0.6016859E-01	

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]
0.29110697E+00	1373.2	1.000	0.2483	27.97

H2S CONVERSION
49.148 %

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.8329267E-02	0.9385228E+00	0.9398314E+00	
H2	0.2143805E-03	0.2415590E-01	0.1740779E-02
H2S0.2229251E-03	0.2511869E-01	0.3059678E-01	
HSSH	0.8483982E-07	0.9559556E-05	0.2259986E-04
S2	0.1062254E-03	0.1196924E-01	0.2743406E-01
H0.4531472E-08	0.5105959E-06	0.1839788E-07	
SH	0.1124616E-05	0.1267192E-03	0.1497891E-03
S0.2254129E-08	0.2539901E-06	0.2910786E-06	
HSS	0.8549896E-06	0.9633827E-04	0.2242831E-03

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]
0.14496048E+01	1373.2	1.000	0.2482	27.96

H2S CONVERSION
51.073 %

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.8325300E-02	0.9380757E+00	0.9398314E+00	
H2	0.2227075E-03	0.2509417E-01	0.1809257E-02
H2S0.2143866E-03	0.2415659E-01	0.2943887E-01	
HSSH	0.8331489E-07	0.9387731E-05	0.2220422E-04
S2	0.1103973E-03	0.1243931E-01	0.2852507E-01
H0.4994068E-08	0.5627202E-06	0.2028570E-07	
SH	0.1151834E-05	0.1297860E-03	0.1534874E-03
S0.2547521E-08	0.2870488E-06	0.3291215E-06	
HSS	0.8357779E-06	0.9417354E-04	0.2193479E-03

C.4 Simulazione di un reattore a flusso longitudinale puro con 1.5% di H2S in azoto in ingresso. Sistema SOTACARBO

Il modello mostra come, dopo circa 0.4 s il sistema raggiunga una condizione prossima all'equilibrio per temperature superiori ai 1100 °C.

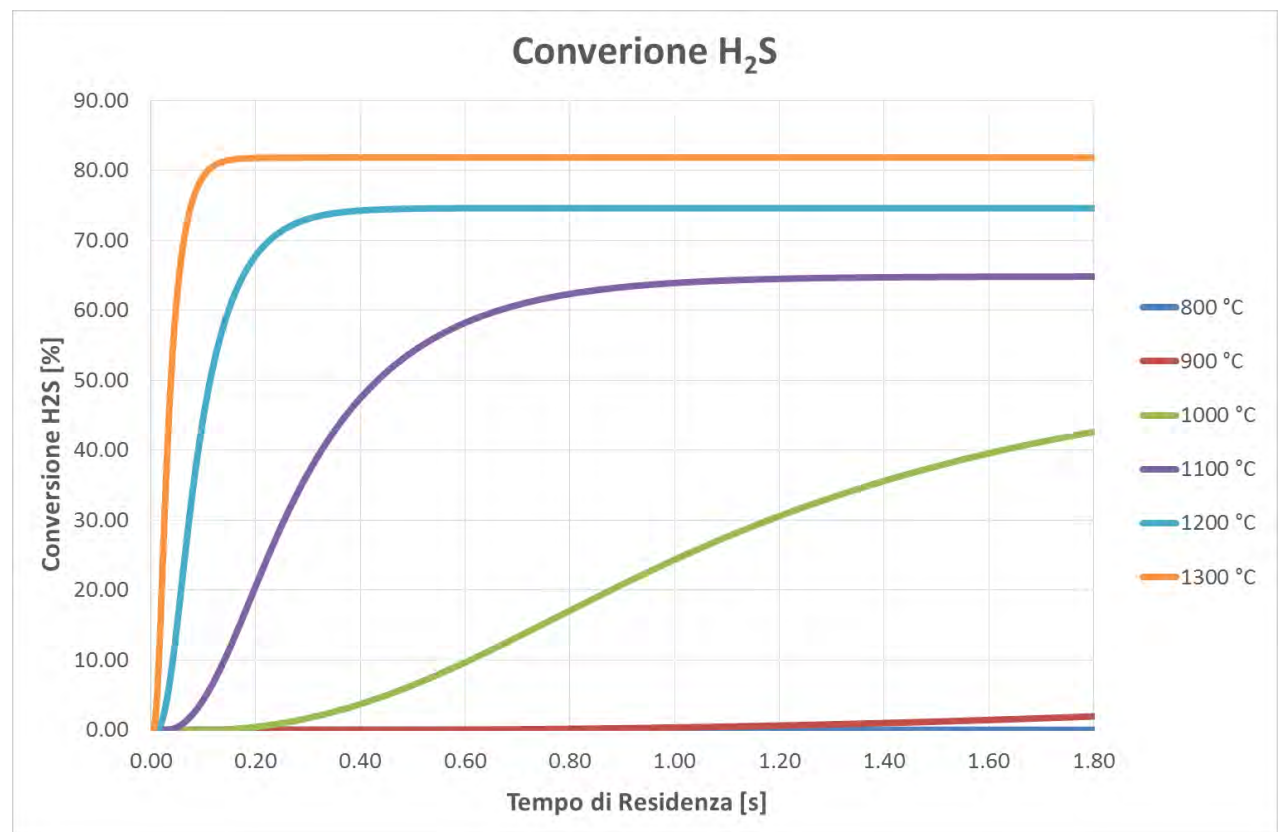


Figure C.4. Pirolisi di H2S, reattore a flusso longitudinale.

*****REACTOR 1 *****

INITIAL CONDITIONS

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]	RATE [kg/s]
0.00000000E+00	1073.2	1.000	0.3192	28.10	0.00

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.1118551E-01	0.9850000E+00	0.9818132E+00	
H2S0.1703377E-03	0.1500000E-01	0.1818685E-01	

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]
0.50132794E+00	1073.2	1.000	0.3192	28.10

H2S	CONVERSION
	0.000 %

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.1118551E-01	0.9850000E+00	0.9818132E+00	
H2S0.1703376E-03	0.1499999E-01	0.1818684E-01	
SH	0.5614574E-10	0.4944214E-08	0.5817317E-08
HSS	0.4774575E-13	0.4204508E-11	0.9743173E-11

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]
0.20053117E+01	1073.2	1.000	0.3192	28.10

H2S	CONVERSION
	0.001 %

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.1118551E-01	0.9849999E+00	0.9818132E+00	
H2S0.1703362E-03	0.1499987E-01	0.1818668E-01	
S0.1017113E-13	0.8956730E-12	0.1021717E-11	
SH	0.6631762E-09	0.5839953E-07	0.6871236E-07

HSS 0.1244116E-10 0.1095573E-08 0.2538790E-08

*****REACTOR 2 *****

INITIAL CONDITIONS

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]	RATE [kg/s]
0.0000000E+00	1173.2	1.000	0.2920	28.10	0.00

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.1023205E-01	0.9850000E+00	0.9818132E+00	
H2S0.1558180E-03	0.1500000E-01	0.1818685E-01	

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]
0.45859440E+00	1173.2	1.000	0.2920	28.10

H2S CONVERSION
0.008 %

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.1023204E-01	0.9849995E+00	0.9818132E+00	
H2S0.1558061E-03	0.1499885E-01	0.1818546E-01	
S0.3850570E-12	0.3706795E-10	0.4228437E-10	
SH	0.4647709E-08	0.4474171E-06	0.5264270E-06
H0.5858519E-13	0.5639770E-11	0.2022738E-12	
HSS	0.2598582E-09	0.2501555E-07	0.5796896E-07

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]
0.18343082E+01	1173.2	1.000	0.2919	28.10

H2S CONVERSION
2.040 %

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.1023053E-01	0.9848541E+00	0.9818132E+00	
S2	0.1504664E-05	0.1448482E-03	0.3305130E-03
H2S0.1526175E-03	0.1469190E-01	0.1781592E-01	
HSSH	0.3135459E-07	0.3018385E-05	0.7103861E-05
H2	0.3112357E-05	0.2996146E-03	0.2149489E-04
S0.1460761E-10	0.1406218E-08	0.1604346E-08	
SH	0.2953346E-07	0.2843073E-05	0.3345629E-05
H0.3162258E-11	0.3044184E-09	0.1091977E-10	
HSS	0.3792929E-07	0.3651307E-05	0.8462485E-05

*****REACTOR 3 *****

INITIAL CONDITIONS

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]	RATE [kg/s]
0.00000000E+00	1273.2	1.000	0.2690	28.10	0.00

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.9428370E-02	0.9850000E+00	0.9818132E+00	
H2S0.1435792E-03	0.1500000E-01	0.1818685E-01	

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]
0.42254012E+00	1273.2	1.000	0.2689	28.10

H2S CONVERSION
4.253 %

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.9425440E-02	0.9846939E+00	0.9818132E+00	
S2	0.2896853E-05	0.3026399E-03	0.6906724E-03
H2S0.1374298E-03	0.1435755E-01	0.1741332E-01	
HSSH	0.3867674E-07	0.4040634E-05	0.9511301E-05
H2	0.5988447E-05	0.6256246E-03	0.4489075E-04
S0.8089444E-10	0.8451198E-08	0.9643492E-08	

ACCORDO DI PROGRAMMA MSE-ENEA

SH	0.7712150E-07	0.8057032E-05	0.9482776E-05
H0.2768716E-10	0.2892531E-08	0.1037746E-09	
HSS	0.7829073E-07	0.8179184E-05	0.1895965E-04

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]
0.21091351E+01	1273.2	1.000	0.2681	28.01

H2S	CONVERSION
46.033	%

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.9396049E-02	0.9816234E+00	0.9818132E+00	
S2	0.3261777E-04	0.3407642E-02	0.7801108E-02
H2S0.7722010E-04	0.8067333E-02	0.9814935E-02	
HSSH	0.2482564E-07	0.2593583E-05	0.6124165E-05
H2	0.6564770E-04	0.6858342E-02	0.4936493E-03
S0.7670762E-09	0.8013793E-07	0.9172981E-07	
SH	0.1958239E-06	0.2045810E-04	0.2415361E-04
H0.4390138E-09	0.4586462E-07	0.1650620E-08	
HSS	0.1925775E-06	0.2011894E-04	0.4678231E-04

*****REACTOR 4 *****

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]	RATE [kg/s]
0.00000000E+00	1373.2	1.000	0.2494	28.10	0.00

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.8741746E-02	0.9850000E+00	0.9818132E+00	
H2S0.1331230E-03	0.1500000E-01	0.1818685E-01	

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]
0.39120269E+00	1373.2	1.000	0.2486	28.01

H2S	CONVERSION
46.693	%

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.8711390E-02	0.9815795E+00	0.9818132E+00	
S2	0.3052523E-04	0.3439513E-02	0.7874423E-02
H2S0.7071714E-04	0.7968245E-02	0.9694816E-02	
HSSH	0.2789931E-07	0.3143630E-05	0.7423310E-05
H2	0.6162399E-04	0.6943651E-02	0.4998120E-03
S0.1913868E-08	0.2156503E-06	0.2468550E-06	
SH	0.3290671E-06	0.3707853E-04	0.4377828E-04
H0.1199240E-08	0.1351277E-06	0.4863322E-08	
HSS	0.2531916E-06	0.2852905E-04	0.6634120E-04

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]
0.19511175E+01	1373.2	1.000	0.2482	27.97

H2S	CONVERSION
64.820	%

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.8699552E-02	0.9802457E+00	0.9818132E+00	
S2	0.4252247E-04	0.4791335E-02	0.1098421E-01
H2S0.4660668E-04	0.5251535E-02	0.6398138E-02	
HSSH	0.1186450E-07	0.1336864E-05	0.3161143E-05
H2	0.8555300E-04	0.9639917E-02	0.6948365E-03
S0.5018158E-08	0.5654346E-06	0.6481338E-06	
SH	0.4297028E-06	0.4841793E-04	0.5724439E-04
H0.2979495E-08	0.3357227E-06	0.1209929E-07	
HSS	0.1852100E-06	0.2086904E-04	0.4859472E-04

*****REACTOR 5 *****

INITIAL CONDITIONS

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]	RATE [kg/s]
0.00000000E+00	1473.2	1.000	0.2325	28.10	0.00

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.8148341E-02	0.9850000E+00	0.9818132E+00	
H2S0.1240864E-03	0.1500000E-01	0.1818685E-01	

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]
0.36375003E+00	1473.2	1.000	0.2312	27.95

H2S	CONVERSION
	73.997 %

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.8103454E-02	0.9795738E+00	0.9818132E+00	
S2	0.4509227E-04	0.5450911E-02	0.1250487E-01
H2S0.3208817E-04	0.3878930E-02	0.4729085E-02	
HSSH	0.7724700E-08	0.9337888E-06	0.2209547E-05
H2	0.9084551E-04	0.1098172E-01	0.7920956E-03
S0.1752113E-07	0.2118015E-05	0.2429457E-05	
SH	0.7267623E-06	0.8785356E-04	0.1039403E-03
H0.1090851E-07	0.1318659E-05	0.4755648E-07	
HSS	0.1852051E-06	0.2238825E-04	0.5216802E-04

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]
0.18164566E+01	1473.2	1.000	0.2312	27.95

H2S	CONVERSION
	74.588 %

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.8103094E-02	0.9795303E+00	0.9818132E+00	
S2	0.4545610E-04	0.5494892E-02	0.1260633E-01
H2S0.3135749E-04	0.3790603E-02	0.4621604E-02	
HSSH	0.7437973E-08	0.8991282E-06	0.2127627E-05
H2	0.9157017E-04	0.1106932E-01	0.7984495E-03
S0.1818098E-07	0.2197780E-05	0.2521063E-05	
SH	0.7318338E-06	0.8846663E-04	0.1046703E-03
H0.1130725E-07	0.1366860E-05	0.4929700E-07	
HSS	0.1813955E-06	0.2192772E-04	0.5109719E-04

*****REACTOR 6 *****

INITIAL CONDITIONS

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]	RATE [kg/s]
0.00000000E+00	1573.2	1.000	0.2177	28.10	0.00

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.7630378E-02	0.9850000E+00	0.9818132E+00	
H2S0.1161986E-03	0.1500000E-01	0.1818685E-01	

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]
0.34014168E+00	1573.2	1.000	0.2164	27.93

H2S	CONVERSION
	81.806 %

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.7583891E-02	0.9789990E+00	0.9818132E+00	
S2	0.4647738E-04	0.5999731E-02	0.1377199E-01
H2S0.2101240E-04	0.2712476E-02	0.3308918E-02	
HSSH	0.4622545E-08	0.5967210E-06	0.1412800E-05
H2	0.9381066E-04	0.1210995E-01	0.8739858E-03
S0.5484359E-07	0.7079720E-05	0.8125519E-05	
SH	0.1121636E-05	0.1447912E-03	0.1714042E-03
H0.3552441E-07	0.4585821E-05	0.1654814E-06	

ACCORDO DI PROGRAMMA MSE-ENEA

```

HSS          0.1689182E-06    0.2180553E-04    0.5084004E-04
SN0.2508141E-13    0.3237741E-11    0.5339537E-11

*****

      TAU [s]      T [K]      P [atm]      DENS [kg/m3]      MOL. WEIGHT [kg/kmol]
0.16997637E+01    1573.2      1.000      0.2164      27.93

      H2S          CONVERSION
      81.806 %

      SPECIES      CONCENTR.      MOLE FRACT.      MASS FRACT.
N20.7583890E-02    0.9789990E+00    0.9818132E+00
S2          0.4647764E-04    0.5999765E-02    0.1377207E-01
H2S0.2101188E-04    0.2712408E-02    0.3308835E-02
HSSH        0.4622489E-08    0.5967138E-06    0.1412783E-05
H2          0.9381117E-04    0.1211002E-01    0.8739906E-03
S0.5484460E-07    0.7079849E-05    0.8125668E-05
SH          0.1121640E-05    0.1447917E-03    0.1714049E-03
H0.3552506E-07    0.4585905E-05    0.1654844E-06
HSS         0.1689179E-06    0.2180549E-04    0.5083994E-04
SN0.1512729E-12    0.1952771E-10    0.3220422E-10
  
```

D. Sviluppi successivi

È fondamentale convalidare le varie classi di reazione in modo da procedere progressivamente con lo sviluppo del modello cinetico. Come già evidenziato, l'attività sinergica di sperimentazione e modellazione seguirà pertanto lo schema seguente:

- 1) Sistema reagente S-H: pirolisi H₂S.
- 2) Sistema reagente S-H-O: combustione H₂S.
- 3) Sistema reagente S-H-C: pirolisi di idrocarburi con aggiunta di H₂S
- 4) Sistema reagente S-H-C-O.
- 5) Sistema reagente S-H-C-O-N.

A fronte di questa prima interazione, la modellazione della pirolisi di H₂S è da considerarsi risolta, mentre le classi di reazione 2-5 sono tutt'oggi in corso di sviluppo e convalida. Questo paragrafo illustra i risultati preliminari ottenuti con le simulazioni del modello cinetico complessivo. Tali risultati potranno subire modifiche più o meno marcate a seguito dell'attività di tuning sulla base dei futuri dati sperimentali che fornirà l'unità del Centro Ricerche di SOTACARBO.

D.1 Reazione di H₂S e CO₂

Simulazioni di un reattore a flusso con 5% H₂S, 5% CO₂ in azoto in ingresso

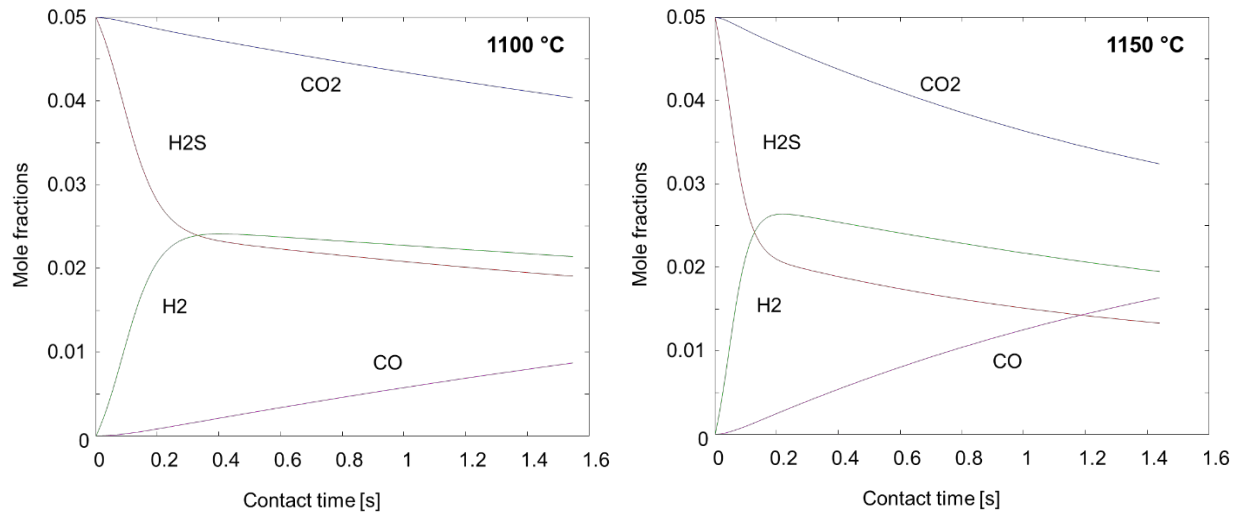


Figure D.1. Ossido-riduzione, reattore a flusso longitudinale.

Per quanto riguarda il caso a 1100 °C, si riporta il dettaglio delle predizioni del modello, evidenziando i risultati alle condizioni iniziali, finali e ad un tempo di residenza intermedio.

INITIAL CONDITIONS

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]	RATE [kg/s]
0.00000000E+00	1373.2	1.000	0.2584	29.12	0.30

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.7987382E-02	0.9000000E+00	0.8659110E+00	
CO20.4437435E-03	0.5000000E-01	0.7557308E-01	
H2S0.4437435E-03	0.5000000E-01	0.5851595E-01	

TAU [s]	T [K]	P [atm]	DENS [kg/m3]	MOL. WEIGHT [kg/kmol]
0.59686544E+00	1373.2	1.000	0.2549	28.72

H2S CONVERSION
54.691 %

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.7879361E-02	0.8878284E+00	0.8659110E+00	
H2	0.2111140E-03	0.2378784E-01	0.1669609E-02
H2O0.2722060E-04	0.3067155E-02	0.1923708E-02	
CO0.2979835E-04	0.3357610E-02	0.3274255E-02	
CO20.4074907E-03	0.4591512E-01	0.7035036E-01	
H2S0.1983369E-03	0.2234815E-01	0.2651303E-01	
HSSH	0.7991314E-07	0.9004430E-05	0.2073305E-04
S2	0.1168902E-03	0.1317092E-01	0.2940213E-01
H0.5163193E-08	0.5817768E-06	0.2041672E-07	
OH0.3480441E-10	0.3921681E-08	0.2322036E-08	
HCO	0.4539971E-13	0.5115536E-11	0.5168062E-11
SH	0.1163077E-05	0.1310529E-03	0.1508772E-03
S0.3524757E-08	0.3971615E-06	0.4433021E-06	
SO2	0.9708211E-06	0.1093899E-03	0.2439606E-03
HSS	0.8123857E-06	0.9153777E-04	0.2075569E-03
HCS	0.1806959E-11	0.2036040E-09	0.3195433E-09
SO0.1168198E-05	0.1316298E-03	0.2202410E-03	
CS0.3742848E-10	0.4217355E-08	0.6470863E-08	
CS2	0.8001215E-07	0.9015586E-05	0.2389597E-04
COS0.3731700E-06	0.4204794E-04	0.8793697E-04	
HSO	0.9719105E-09	0.1095127E-06	0.1870781E-06
HOSO	0.3221722E-10	0.3630163E-08	0.8223360E-08
SOSG	0.9646630E-10	0.1086960E-07	0.1818685E-07
HSOH	0.1098427E-10	0.1237683E-08	0.2157742E-08
SN0.3720339E-09	0.4191993E-07	0.6723254E-07	

ACCORDO DI PROGRAMMA MSE-ENEA

TAU [s] T [K] P [atm] DENS [kg/m3] MOL. WEIGHT [kg/kmol]
 0.14887001E+01 1373.2 1.000 0.2545 28.68

H2S CONVERSION
 60.894 %

SPECIES	CONCENTR.	MOLE FRACT.	MASS FRACT.
N20.7868016E-02	0.8865501E+00	0.8659110E+00	
H2	0.1912515E-03	0.2154978E-01	0.1514706E-02
H2O0.7387440E-04	0.8323998E-02	0.5228307E-02	
CO0.7472632E-04	0.8419991E-02	0.8222797E-02	
CO20.3609889E-03	0.4067540E-01	0.6241201E-01	
H2S0.1709350E-03	0.1926056E-01	0.2288297E-01	
HSSH	0.7362284E-07	0.8295653E-05	0.1912861E-04
S2	0.1301816E-03	0.1466857E-01	0.3279261E-01
HO.5464366E-08	0.6157123E-06	0.2163880E-07	
OH0.6354137E-10	0.7159697E-08	0.4245386E-08	
HCO	0.1204897E-12	0.1357651E-10	0.1373569E-10
SH	0.1173464E-05	0.1322233E-03	0.1524441E-03
SO.5182357E-08	0.5839362E-06	0.6527152E-06	
SO2	0.8579102E-06	0.9666737E-04	0.2158977E-03
HSS	0.7754026E-06	0.8737059E-04	0.1983937E-03
HCS	0.1563420E-11	0.1761625E-09	0.2768743E-09
SO0.6067775E-06	0.6837030E-04	0.1145611E-03	
CS0.3719342E-10	0.4190870E-08	0.6439497E-08	
CS2	0.7458623E-07	0.8404206E-05	0.2230761E-04
COS0.1322180E-05	0.1489802E-03	0.3120190E-03	
HSO	0.5290744E-09	0.5961489E-07	0.1019857E-06
HOSO	0.3162497E-10	0.3563430E-08	0.8083829E-08
SOSG	0.5010584E-10	0.5645812E-08	0.9460106E-08
SO3	0.1317809E-13	0.1484877E-11	0.4144619E-11
HSOH	0.4367030E-10	0.4920669E-08	0.8590926E-08
H2SO	0.7818208E-12	0.8809378E-10	0.1538017E-09
SN0.4172532E-09	0.4701514E-07	0.7551314E-07	

D.2 Simulazione a 1100 °C con 10% H2S, 5% CO2 in azoto

La modifica della composizione iniziale comporta un aumento della reattività, a causa dell'incremento dell'idrogeno disponibile.

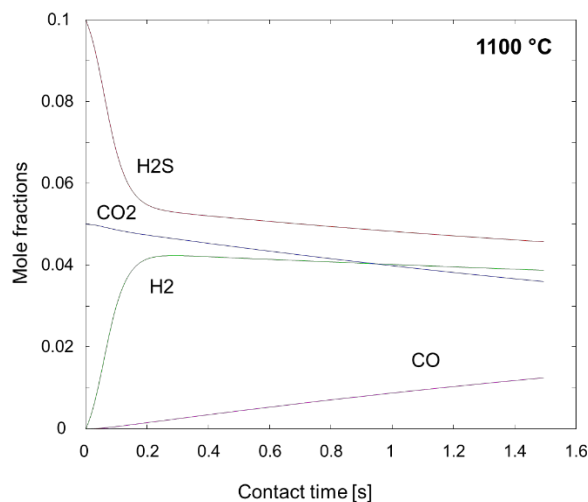


Figure D.2. Ossido-riduzione, reattore a flusso longitudinale, rapporto H2S/CO2 = 2.

Aggiunta di ossigeno

Con l'aggiunta dell'1% di ossigeno (5%H₂S, 5% CO₂, 1% O₂ in azoto) la reattività iniziale aumenta, ma a scapito della formazione di H₂, con conseguente minor reattività della CO₂ e di formazione del CO.

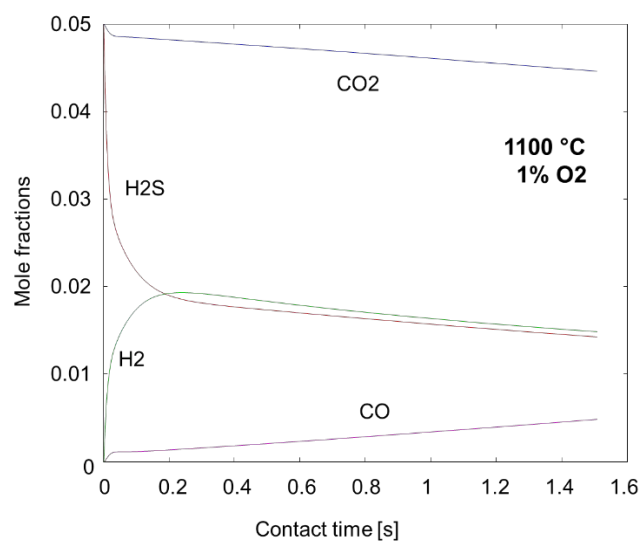


Figure D.3. Ossido-riduzione, aggiunta di ossigeno.

E. Conclusioni

Il presente report offre una riesamina delle attività svolte nell'ambito della Ricerca di Sistema Elettrico tra il Politecnico di Milano e il Centro Ricerche di SOTACARBO. L'interazione ha permesso di mettere le prime basi di collaborazione sperimentale e modellistica per la convalida di una nuova tecnologia di ossido-riduzione delle emissioni (H_2S e CO_2) e loro conversione a gas di sintesi.

Tale tecnologia è promettente per diversi ambiti dell'industria di generazione di potenza e di processo. Per esempio, sul medio termine, offre la possibilità di sviluppare nuovi sistemi di gassificazione del carbone a zero-emissioni di CO_2 .

Gli studi preliminari di modellazione e sperimentazione hanno mostrato l'efficacia della tecnologia e permesso di fare le prime valutazioni di condizioni operative ottimali. Lo studio di pirolisi si è dimostrato un passaggio chiave per la comprensione dei fenomeni alla base dell'ossido-riduzione di H_2S e CO_2 . La decomposizione termica dell' H_2S , l'ossidazione dello zolfo ivi contenuto a zolfo elementare e lo sviluppo di un pool radicalico con relative specie (H , SH , HSS , etc.) è stato sviluppato ed è pronto per l'integrazione in un modello cinetico più complesso che coinvolga anche l'ossidazione delle specie e gli organo-solforati.

L'immediato sviluppo riguarderà pertanto lo studio del sistema reagente S-H-O e la relativa convalida. Il medesimo approccio sperimentale e modellistico verrà adottato per l'estensione del modello cinetico e la sua convalida anche per i sistemi reagenti S-H-C, S-H-C-O e S-H-C-O-N.

A fronte di questa prima interazione, si prevede un'intensificazione dei rapporti tra Politecnico di Milano e Centro Ricerche di SOTACARBO per trasferire le competenze di simulazione a livello cinetico e a livello processistico per favorire le attività di sperimentazione.

In aggiunta, l'attività comporterà lo sviluppo di strumenti software per il supporto della programmazione della sperimentazione (design of experiment) con la possibilità di effettuare misurazioni e campagne sperimentali mirate e, quindi, di razionalizzare i costi operativi e le spese di consumables.

F. References

Pirolisi di H₂S

- Shiina, H., Oya, M., Yamashita, K., Miyoshi, A., & Matsui, H. (1996). Kinetic Studies on the Pyrolysis of H₂S. The Journal of Physical Chemistry, 100(6), 2136-2140.
- Woiki, D., & Roth, P. (1994). Kinetics of the high-temperature H₂S decomposition. The Journal of Physical Chemistry, 98(49), 12958-12963.
- Binoist, M., Labégorre, B., Monnet, F., Clark, P. D., Dowling, N. I., Huang, M., ... & Marquaire, P. M. (2003). Kinetic Study of the Pyrolysis of H₂S. Industrial & engineering chemistry research, 42(17), 3943-3951.
- Higashihara, T., Saito, K., & Yamamura, H. (1976). S₂ Formation during the Pyrolysis of H₂S in Shock Waves. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 49(4), 965-968.
- Hawboldt, K. A., Monnery, W. D., & Svrcek, W. Y. (2000). New experimental data and kinetic rate expression for H₂S pyrolysis and re-association. Chemical Engineering Science, 55(5), 957-966.

Pirolisi di idrocarburi con aggiunta di H₂S

- Scacchi, G., Dzierzynski, M., Martin, R., & Niclaude, M. (1970). H₂S inhibition of the pyrolysis of ethane. International Journal of Chemical Kinetics, 2(2), 115-122.
- Shum, L. G., & Benson, S. W. (1985). The pyrolysis of dimethyl sulfide, kinetics and mechanism. International journal of chemical kinetics, 17(7), 749-761.
- Herriott, G. E., Eckert, R. E., & Albright, L. F. (1972). Kinetics of propane pyrolysis. AIChE Journal, 18(1), 84-89.

Flavio Manenti

Professor of Chemical Plants and Operations

POLITECNICO DI MILANO

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta"
Sustainable Process Engineering Research (SuPER) team
Piazza Leonardo da Vinci, 32, 20133 Milano, ITALY

TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERLIN

DBTA (Dynamic und Betriebstechnischer Anlagen) Faculty
Sekt. KWT 9, Strasse des 17. Juni, 135 - D-10623 Berlin, GERMANY