



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

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
Politecnico di Milano - CMIC Dept. "Giulio Natta"

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Produzione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo a: Tecnologie per la cattura della CO₂ in pre combustione e post combustione

Sub obiettivo a.1 Cattura della CO₂ in pre-combustione e in post-combustione e trattamento del syngas

Responsabile del Progetto: F.R. Picchia, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Produzione di energia elettrica da combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*"

Responsabile scientifico ENEA: Paolo Deiana.

Responsabile scientifico SOTACARBO: Enrico Maggio

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 STUDIO DEL SISTEMA REAGENTE H ₂ S-CO ₂	6
3 L'UNITÀ SPERIMENTALE.....	7
4 SPERIMENTAZIONI	10
5 MODELLO DEL REATTORE DI OSSIDAZIONE AG ₂ S (<i>ACID GAS TO SYNGAS</i>).....	13
6 UTILIZZO DEL MODELLO AG ₂ S PER LA SIMULAZIONE DI UN PROCESSO INNOVATIVO DI PRODUZIONE DI GAS DI SINTESI DA CARBONE.....	14
7 SENSITIVITÀ DEL MODELLO.....	16
8 CONCLUSIONI.....	19
9 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	22

Sommario

Sotacarbo ha avviato già dallo scorso anno, 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 in H₂ e CO (che possono ancora rappresentare un vettore energeticamente valido il cui contributo può essere facilmente estrapolato mediante reazione di combustione) sostanze dannose e/o pericolose per l’ambiente e l’uomo, quali l’H₂S e il CO₂. I risultati, validati con il contributo sperimentale, potranno rappresentare il punto di partenza per lo sviluppo di 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 (ad es solventi amminici come MDEA) e l’applicazione di tale processo, ottenere un surplus di gas di sintesi e la contemporanea riduzione di emissioni inquinanti.

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.

Durante la presente annualità è proseguito lo studio teorico del modello di conversione H₂S-CO₂ ed è stato messo a punto un sistema innovativo per il trattamento dei gas di coda provenienti dalla desolforazione di syngas da carbone. Quest’ultimo è stato implementato in Aspen integrando il modello di ossidoriduzione sviluppato ad hoc dal Politecnico.

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.

1 Introduzione

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

Il presente allegato tecnico si riferisce al Piano Annuale di Realizzazione 2015, e in particolare agli ambiti attinenti l'Area "Produzione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio", Tema di Ricerca *"Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili"*, Progetto B2, *"Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili"*.

I temi sviluppati nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e Sotacarbo S.p.A. afferiscono al "Polo Tecnologico 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.

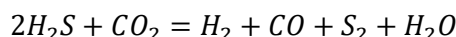
Le attività proseguiranno con la progettazione, realizzazione e sperimentazione di impianti pilota e dimostrativi di innovazione tecnologica finalizzati allo sviluppo di studi e sperimentazioni sulle nuove tecnologie e la realizzazione di impianti industriali "Low Carbon", nella più ampia strategia di sviluppo di nuovi sistemi di separazione e cattura pre-combustione e post-combustione della CO₂ meno costosi e meno energivori degli attuali, nuove tecniche di rigenerazione dei solventi e in un campo di sperimentazione europeo di diverse tecniche di confinamento in strati sotterranei profondi del bacino carbonifero del Sulcis, delle tecniche di compressione, stoccaggio criogenico, trasporto e confinamento, della CO₂ catturata.

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.

Sono stati in quest'ambito affidati al Politecnico di Milano, Dip. CMIC "Natta" studi di modellazione avanzata dei processi di pirolisi e ossido-riduzione dei gas di coda provenienti dalla rigenerazione dei solventi utilizzati per la desolforazione del syngas per la produzione di gas di sintesi, e la relativa attività di convalida sperimentale su impianto da laboratorio realizzato presso il Centro Ricerche Sotacarbo. In particolare, si tratterà di un processo di produzione di gas di sintesi per reazione di CO₂ con H₂S, entrambi generati o separati nei processi di purificazione del syngas, a temperature elevate per permettere la parziale riduzione della CO₂.

2 Studio del sistema reagente H₂S-CO₂

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 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'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.

La reazione di ossidoriduzione H₂S - CO₂ risulta fortemente endotermica (in particolare la decomposizione di H₂S che è stata oggetto di studio della precedente annualità) e, come già sottolineato, per garantire una conversione sufficiente necessita di alte temperature (maggiori di 900°C). Tali temperature possono essere raggiunte tramite l'aggiunta di un certo quantitativo di ossigeno, generando quindi specie ossidate quali per esempio SO₂. L'SO₂ è coinvolto in molti meccanismi cinetici ed in particolare ha un ruolo fondamentale nella formazione di SO₃ e come promotore della ricombinazione di radicali. Nel lavoro di Mueller et al. 2000 [1] viene mostrato come in condizioni tipiche del processo Claus, caratterizzate dalla presenza di aria in quantità non stechiometrica, SO₂ promuova o inibisca alcuni meccanismi. Tra questi, riduce il grado di ossidazione del CO e si comporta come inibitore di radicali.

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 (Dagaut et al. 2003 [2]). Sono riportate inoltre diverse simulazioni a supporto dell'attività sperimentale di SOTACARBO.

I valori calcolati di conversione dell'H₂S e della CO₂ in syngas mostrano le potenzialità e l'efficacia della tecnologia. L'attività di ricerca richiede ancora tuttavia consistenti convalide sperimentali e rimodulazioni matematiche alla scala cinetica per poi passare a simulazioni affidabili alla scala del processo.

3 L'unità sperimentale

L'unità, predisposta per la convalida sperimentale del modello cinetico di ossidoriduzione, (descritta dettagliatamente nel report *Ossidoriduzione di CO₂ e H₂S per la produzione di gas di sintesi. Modellazione cinetica e convalida sperimentale*, relativo alla scorsa annualità) è un sistema a 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 dal reattore tubolare in quarzo. Per garantire adeguate condizioni termiche, il reattore è collocato all'interno di un forno tubolare Nabertherm. 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'analisi dei gas in entrata e in uscita dal sistema è fatta attraverso un micro-gascromatografo Agilent

L'intero circuito è stato pensato e dimensionato per lavorare a pressione atmosferica.

Per consentire 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 N₂, anche esso proveniente da bombole.

Durante l'allestimento dell'unità sperimentale e con riferimento alla miscela di alimentazione costituita da H₂S e CO₂ o H₂S e N₂, si è deciso di utilizzare miscele della composizione voluta realizzate industrialmente e disponibili in bombole.

La sezione di sperimentazione è riportata nella Figura 3.1.

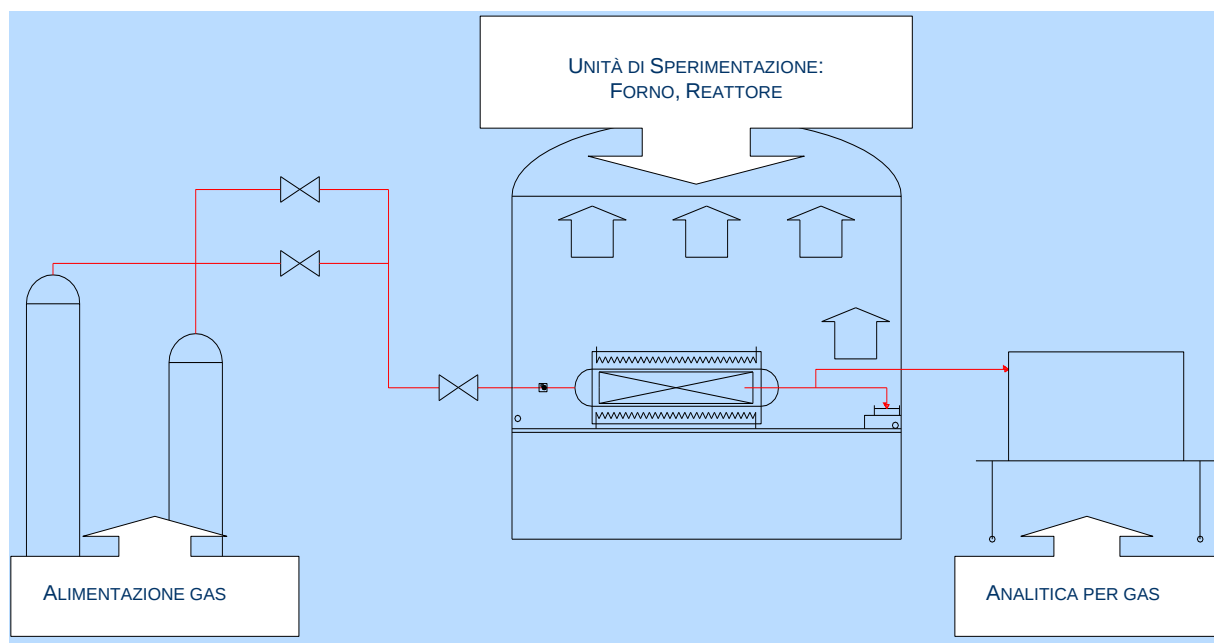


Figura 3.1. Schema dell'unità sperimentale.

L'impianto di distribuzione gas è composto da 3 linee: H₂S/N₂, CO₂, N₂ realizzato in modo da consentire l'invio di una miscela con le seguenti caratteristiche medie:

- Portata totale 80-100 dm³/h
- Pressione (nor) 0,2 barg

L'alimentazione può essere costituita da una corrente di una miscela di H₂S al 1,5-3% vol in N₂ proveniente da bombola, oppure da una miscela di H₂S/N₂ (in composizione sempre del 1,5-3% H₂S in N₂) e CO₂, provenienti da bombole alloggiata su una rastrelliera all'interno del laboratorio arieggiato.

Le linee sono dotate di flussimetro dedicato, per la misura e controllo della quantità di gas inviata e della composizione.

Il sistema di erogazione prevede tre quadri di decompressione di 1° stadio (uno per ogni tipologia di gas e/o miscela) collocati a parete per la riduzione della pressione al valore di distribuzione in linea 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 (figura 3.2).

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.



Fig.3.2. Linee di distribuzione gas e stadio di decompressione

Al fine di assicurare i più alti standard di sicurezza agli operatori che svolgono le attività sperimentali, il laboratorio nel quale è posizionata l'unità è stato allestito in un box adeguatamente progettato e realizzato, afferente alla Piattaforma Pilota Sotacarbo. Tale soluzione è stata studiata per ovviare a condizioni di rischio dovute al possibile raggiungimento di soglie di pericolo per la presenza di gas in atmosfera, difatti il

box è dotato di sufficiente aerazione e limita l'esposizione al rischio ad numero minimo di lavoratori direttamente coinvolti nell'attività.

L'H₂S contenuto, sia pure in basse concentrazioni, nel flusso gassoso di reazione, è classificato come sostanza estremamente tossica. Inoltre l'H₂S è considerato come estremamente infiammabile e può formare miscele esplosive con l'aria.

4 Sperimentazioni

Il programma relativo alla parte sperimentale prevedeva in partenza, tre fasi distinte:

1. Prove in bianco
 - a. A freddo, con solo invio di N₂ al sistema, al fine di verificare il corretto flusso del gas nel sistema ed evidenziare eventuali problematiche di tenute;
 - b. In temperatura, condotte con l'invio di N₂ e temperatura operativa T variabile nell'intervallo 500-1100 °C, per testare il sistema in condizioni di temperatura elevata;
2. Prove con invio miscela N₂/H₂S in condizioni di p costante e T variabile per step nell'intervallo 500-1100 °C e reattore vuoto;
3. Prove con invio miscela N₂/H₂S in condizioni di p costante e T variabile per step nell'intervallo 500-1100 °C; riempimento del reattore con
 - a. sfere di quarzo inerte (d=), per valutare l'influenza del tempo di permanenza dei gas nelle condizioni di reazione;
 - b. sfere di allumina (d=), per valutare l'eventualità di un effetto catalitico dell'allumina.

La prima fase del programma relativa alle prove a freddo (p.to 1.a) è stata condotta senza mostrare nessuna problematica particolare: il reattore è stato montato (vedi in particolare il condotto di adduzione gas in figura 4.1) ed inserito nella sua sede all'interno del forno tubolare (che è rimasto in OFF), ed è stato inviato N₂ al sistema. La pressione operativa, pari a quella atmosferica (aumentata di 2-3 mbar per consentire l'uscita del gas e vincere le perdite di carico dovute al sistema), è stata ottenuta impostando tale valore nel primo stadio e rilevando il gorgogliamento del gas nella washing bottle.



Figura 4.1. Sistema sperimentale: gas in ingresso al reattore

Non sono state riscontrate perdite di gas nei vari raccordi, né evidenti, né alla prova con acqua saponata. Si è dunque proceduto seguendo il programma con l'esecuzione della prova sperimentale in bianco in temperatura, di cui al p.to 1.b, nelle seguenti condizioni:

- P atmosferica;
- Invio di N₂ al sistema;
- Accensione del forno con le impostazioni seguenti
 - T₁ = 500 °C;
 - Tempo di riscaldamento (t_R): 120 min;
 - Tempo di mantenimento della temperatura T₁, t₀: 30 min

Al trascorrere del tempo t₀, la temperatura T₁ viene aumentata di un DeltaT = 50 °C, e il loop di riscaldamento/stazionario viene ripetuto fino al raggiungimento di T₁ = 1100 °C (vedi figura 4.2).

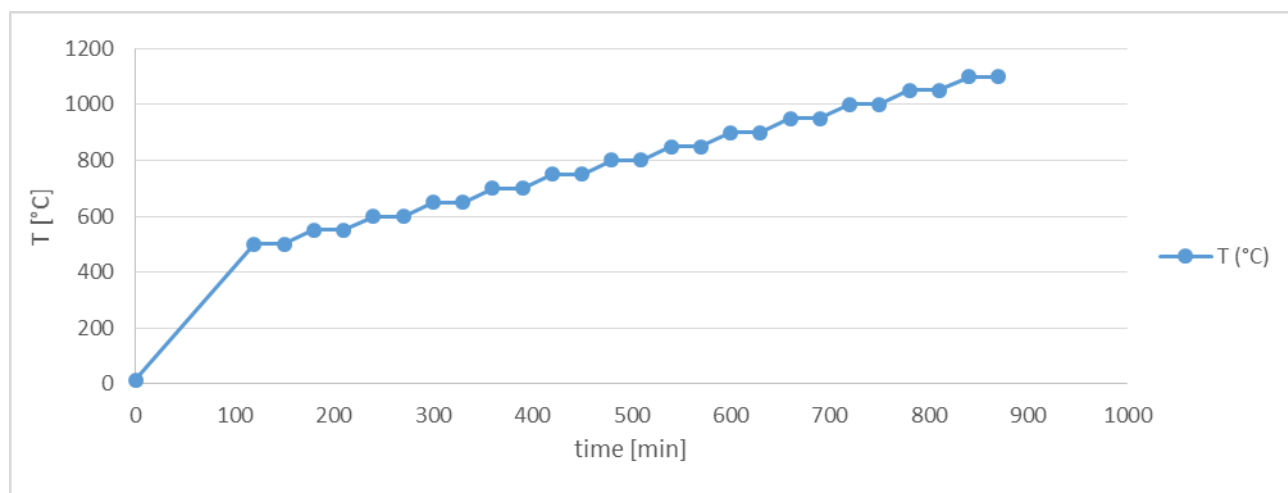


Figura 4.2. Impostazioni per forno tubolare – prova 1.b.

Al superamento della soglia di temperatura di 450 °C, il sistema ha mostrato i seguenti problemi:

- Rottura del raccordo in rilsan tra l'uscita del reattore e la washing bottle, causata dall'esposizione prolungata ad alta temperatura;
- Flusso di N2 non controllato (la pressione residua in bombola è stata rilevata pari a 50 bar, mostrando un consumo eccessivo di gas e quindi un flusso eccessivo);
- Aumento di pressione nel sistema, rilevato dal manometro di primo stadio, che evidenziava una pressione di 4 bar, anziché quella impostata.

Si è dovuto quindi procedere con lo spegnimento forzato del forno e si è sospeso l'invio di gas al sistema. Quanto è accaduto ha portato a riflettere sulle cause che hanno prodotto queste problematiche, dovute in parte a proprietà dei materiali utilizzati, in parte a evidenti problemi sul primo stadio del sistema di adduzione N2. È anche evidente che la fase sperimentale ha subito uno stop fino alla risoluzione di tutti i problemi emersi.

Il rilsan, utilizzato come raccordo, era già stato utilizzato per precedenti prove sperimentali di desolforazione a caldo con sorbenti metallici e quindi in condizioni operative simili o più severe (invio miscele gassose contenenti H2S), senza problemi di mantenimento delle proprie caratteristiche materiali. È pur vero che la scheda tecnica del prodotto sconsiglia l'uso del materiale per tempi prolungati a temperature superiori a 340 °C. per ovviare a questa problematica, si pensa di far realizzare una serpentina di raffreddamento a convezione naturale in quarzo da posizionare dopo il reattore, con raccordo quarzo-quarzo e guarnizioni adeguate. Alla fine dello stesso, con il gas portato a temperature inferiori, sarà poi possibile utilizzare il rilsan per raccordare alla washing bottle. Al momento si sta dimensionando il raffreddatore e si stanno eseguendo prove sui materiali da utilizzare per le guarnizioni.

Il problema sul primo stadio di distribuzione di N2 ha richiesto il sopralluogo di un tecnico specializzato, che ha provveduto a smontare il pezzo e lo ha inviato alla ditta costruttrice per la riparazione. Il quadro è risultato difettoso e la ditta installatrice del sistema di distribuzione gas ha provveduto alla sua sostituzione. Oltre a ciò, a valle di quanto accaduto, si è proceduto all'installazione di un flussimetro in modo da regolare la portata del sistema anche nel caso di invio di gas inerte. Tale modifica consentirà anche di poter lavorare con miscele diluite di H2S al disotto del 1,5%, utilizzando sia il gas proveniente dalla bombola di miscela H2S/N2 sia N2. Un tratto di tubazione a valle del raccordo tra le due adduzioni potrà essere utilizzato come volume di miscelamento.

L'accaduto ha però fatto riflettere sulla sicurezza degli operatori durante la sperimentazione, soprattutto nell'ipotesi dell'invio di H₂S al sistema. La fuoriuscita di H₂S potrebbe portare a conseguenze serie in caso di inalazione di aria con anche piccole quantità di solfuro di idrogeno.

A tal proposito si è ipotizzata la realizzazione di un sistema di analisi dell'atmosfera in alcuni punti specifici del laboratorio (sebbene non si tratti di uno spazio chiuso), dove è previsto il passaggio degli operatori durante la sperimentazione. I rilevatori di gas H₂S in atmosfera dovranno essere in grado di allertare gli operatori visivamente e fisicamente attraverso una spia luminosa con allarme sonoro posizionata fuori dal laboratorio. Una adeguata taratura dei valori di soglia dei rilevatori impedirà l'esposizione ad atmosfere potenzialmente pericolose. Allo stesso tempo i rilevatori saranno collegati a un sistema di valvole automatiche ON/OFF che procederanno con le seguenti operazioni:

- Chiusura dell'invio di H₂S al sistema;
- Apertura dell'N₂ al sistema e flussaggio per bonifica tubazioni;
- Spurgo in luogo non pericoloso della tubazione e bonifica della stessa in N₂.

Al momento sono in fase di elaborazione le specifiche tecniche per la richiesta di offerta del sistema, che si prevede di realizzare nella prossima annualità.

5 Modello del reattore di ossidazione AG2S (*Acid Gas To Syngas*)

La modellazione del reattore e la simulazione tramite DSMOKE e Aspen Hysys del reattore-Fornace viene effettuata tramite una rete di reattori dividendolo in regioni differenti (preriscaldamento, combustione e quench delle reazioni radicaliche) e simulando ciascuna di queste come un reattore ideale.

Il preriscaldamento è necessario per preriscaldare la miscela reagente, e per dare inizio alle reazioni di pirolisi di H₂S. La temperatura di questa prima zona è all'incirca 850 – 900 °C.

La zona di combustione in O₂ puro consente di ridurre la quantità di H₂S da bruciare per elevare la temperatura fino a circa 1000-1100 °C, necessaria per la pirolisi (endotermica).

La zona di quench consente un quench rapido della reazione di pirolisi evitando che le molecole di H₂ ed S₂ si ricombinino a formare H₂S.

Il sistema ottenuto è da considerarsi a tutti gli effetti come un reattore autotermico.

6 Utilizzo del modello AG2S per la simulazione di un processo innovativo di produzione di gas di sintesi da carbone

Il modello di ossidoriduzione di H₂S e CO₂ ad alta temperatura è stato integrato in un processo completo implementato in Aspen al fine di verificare la resa effettiva in termini di produzione di gas di sintesi e in particolare H₂ e CO.

Il layout del nuovo processo, rappresentato schematicamente in figura 6.1, comprende:

- La sezione di gassificazione per la produzione del syngas ad alto tenore di zolfo;
- La sezione di lavaggio dei gas acidi (H₂S, CO₂), attraverso l'utilizzo di ammine ad in particolare MDEA;
- La sezione rigenerativa, in cui avviene la reazione di ossidoriduzione secondo il processo *Acid Gas To Syngas™* (AG2S™);
- La sezione catalitica, dove avvengono le reazioni di idrolisi di COS e CS₂ oltre alla reazione di Claus;
- La sezione di lavaggio a valle della sezione catalitica al fine di separare il syngas ottenuto dai gas acidi da riciclare al processo.

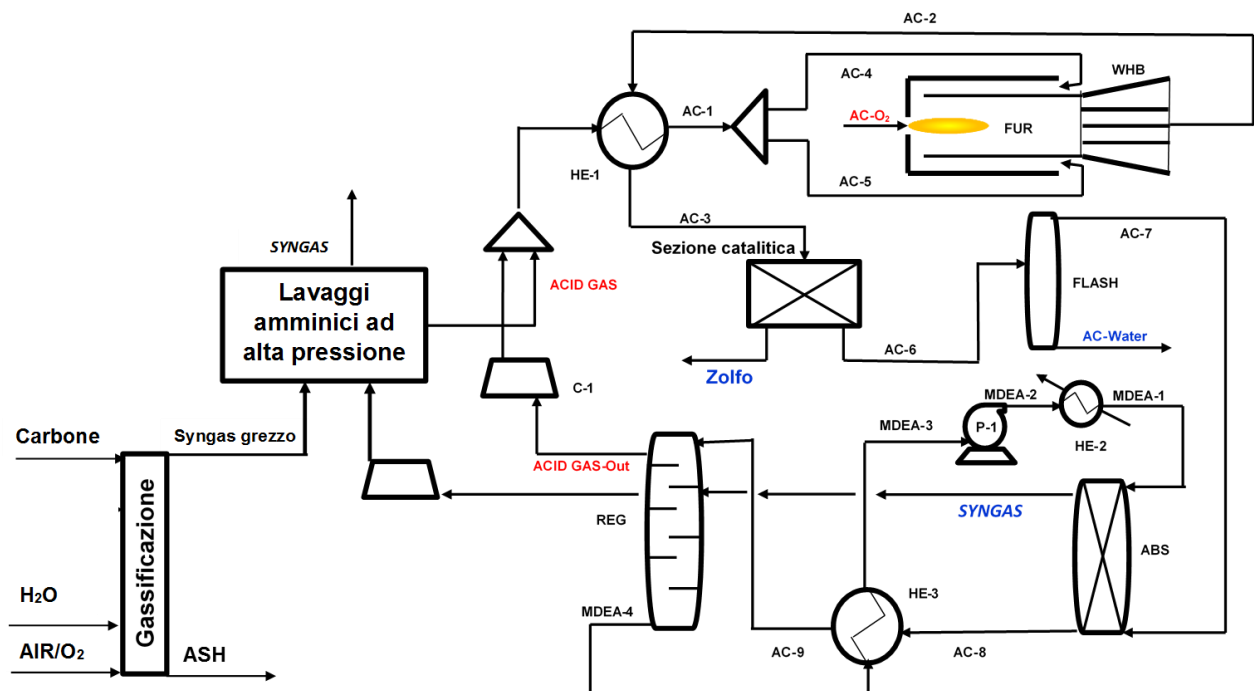


Figura 6.1. Layout del processo innovativo per la produzione di gas di sintesi.

In particolare, lo schema utilizzato in ambiente Aspen Hysys per la simulazione della sezione rigenerativa e catalitica gas di sintesi è illustrato in figura 6.2.

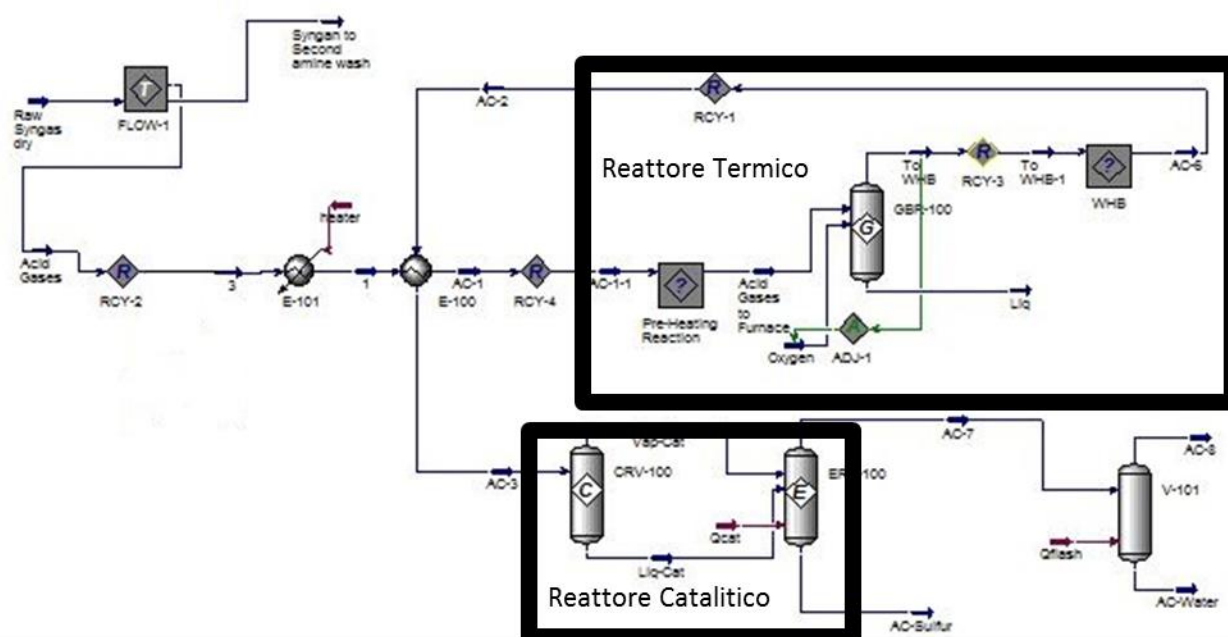


Figura 6.2. Layout sezione catalitica e rigenerativa in Aspen Hysys.

La sezione rigenerativa è stata simulata attraverso l'utilizzo di DSMOKE (un codice sviluppato dal politecnico di Milano e integrato all'interno di Aspen Hysys attraverso visual basic). In tal modo è stato possibile utilizzare lo schema cinetico sviluppato.

La sezione catalitica è stata invece simulata tramite un reattore a conversione già presente nel pacchetto di simulazione di Aspen. Un successivo reattore di equilibrio valuta le proporzioni tra le forme allotropiche dello zolfo presenti nel sistema.

Confrontando il syngas entrante nell'impianto di trattamento dei gas acidi con quello uscente si nota un guadagno effettivo (imputabile alla reazione di ossidoriduzione) in termini di H₂ e CO quantificabile in un incremento del 15% molare e circa 20% massivo, imputabili alla reazione di conversione dei gas acidi.

7 Sensitività del modello

Dall'analisi di sensitività condotta dal Politecnico si evince come è fondamentale mantenere il processo in condizioni tali da non consumare la totalità di H₂S in uscita dal reattore. Per ottenere una buona produzione di zolfo e un buon guadagno di syngas è importante mantenersi a temperature in fornace non superiori a 1100-1150°C e lavorare in eccesso di H₂S.

Il guadagno ottimo in syngas si ottiene mantenendo il gas in alimentazione in fornace ad un rapporto H₂S/CO₂ (in moli) il più vicino a 2. Solitamente la CO₂ è in eccesso e in questi casi al fine di ottimizzare il processo sarà necessario lavorare con cariche di carbone ricche di zolfo o provvedere all'aggiunta di zolfo nel processo di produzione del syngas a monte del processo di riconversione dei gas acidi in gas di sintesi.

Di seguito è illustrata (figure 7.1-7) l'analisi di sensitività svolta al variare della portate di O₂ nel reattore.

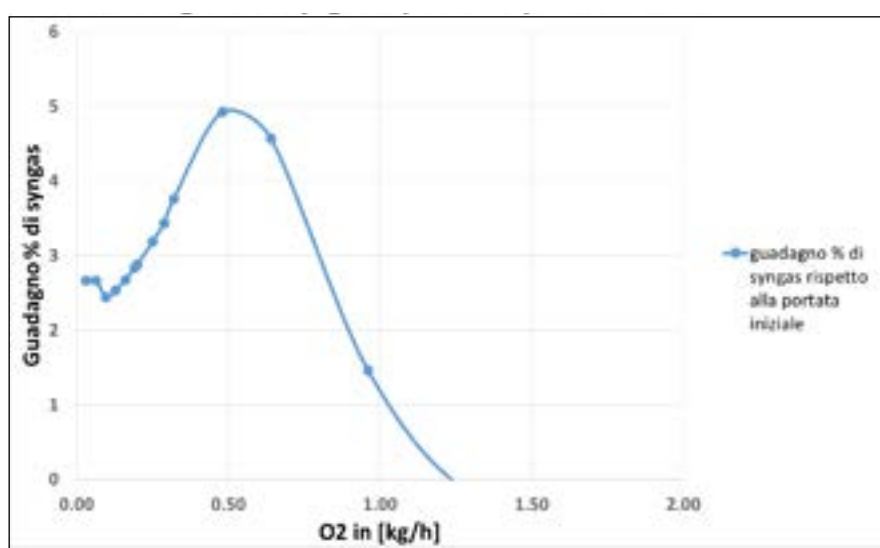


Figura 7.1. Variazione della produzione di syngas per arricchimento in O₂

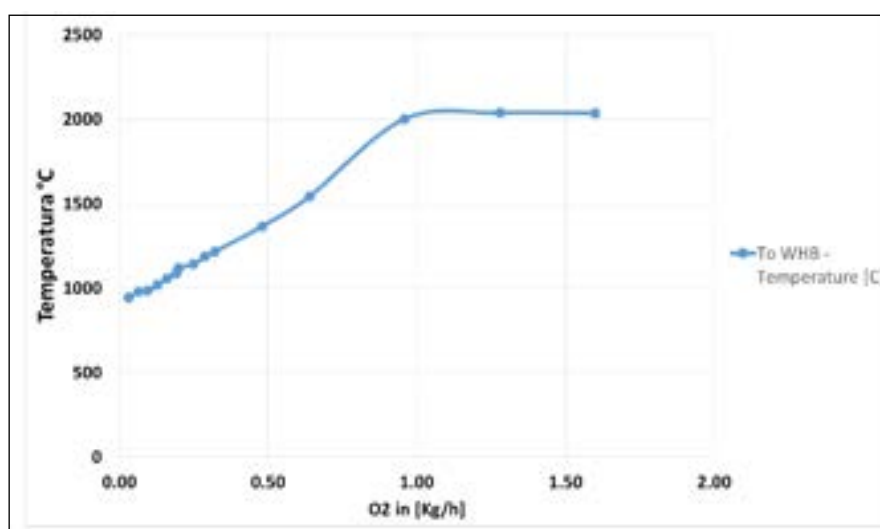


Figura 7.2. Variazione della temperatura di fiamma per arricchimento in O₂

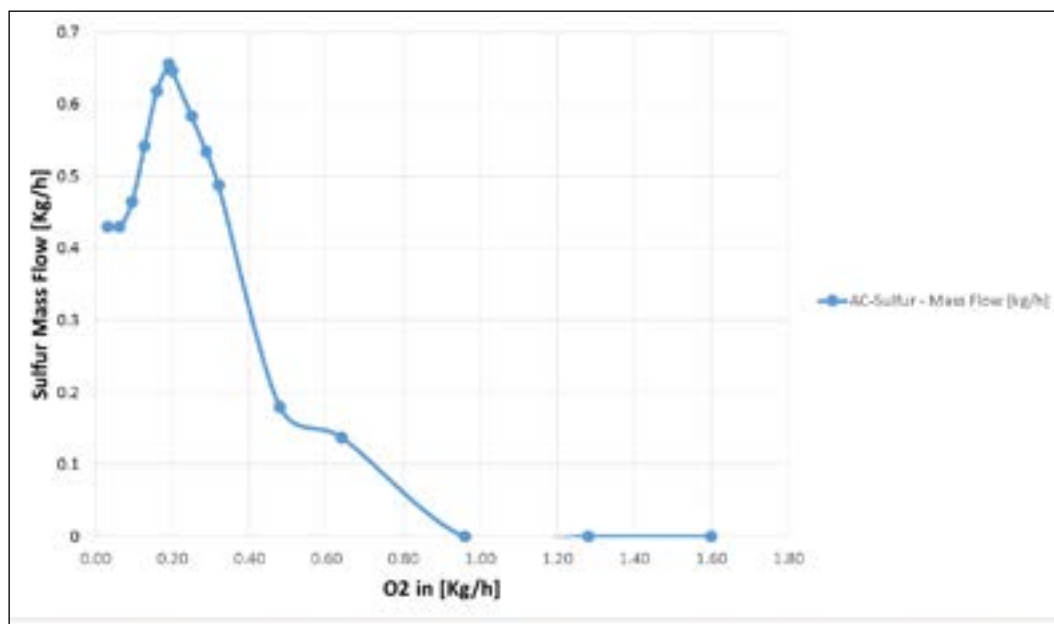


Figura 7.3. Variazione della produzione zolfo per arricchimento in O₂

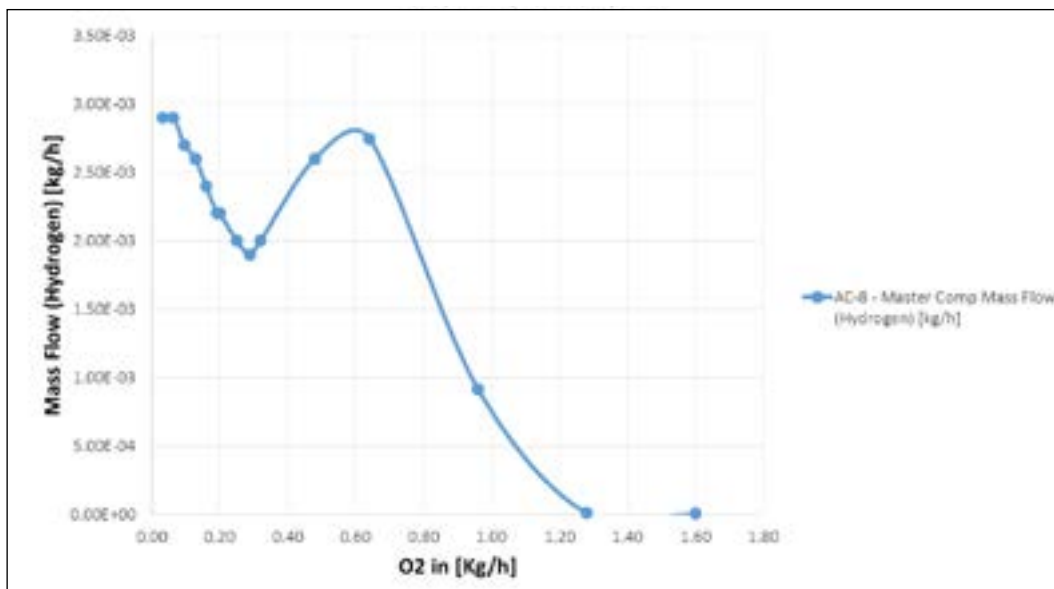


Figura 7.4. Variazione della produzione di H₂ per arricchimento in O₂

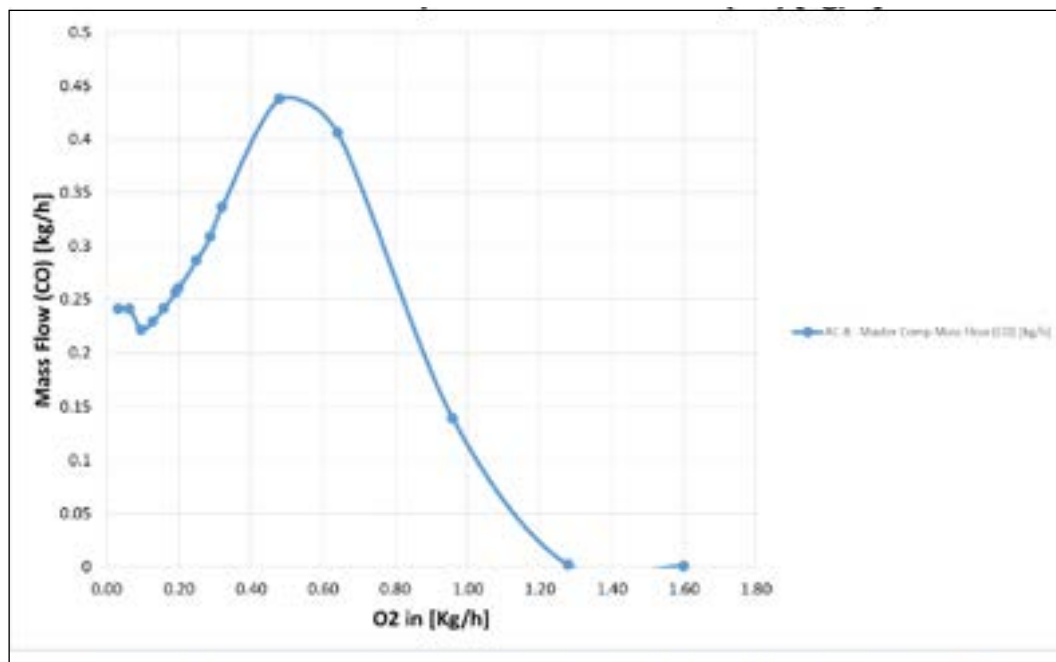


Figura 7.5. Variazione della produzione di CO per arricchimento in O2

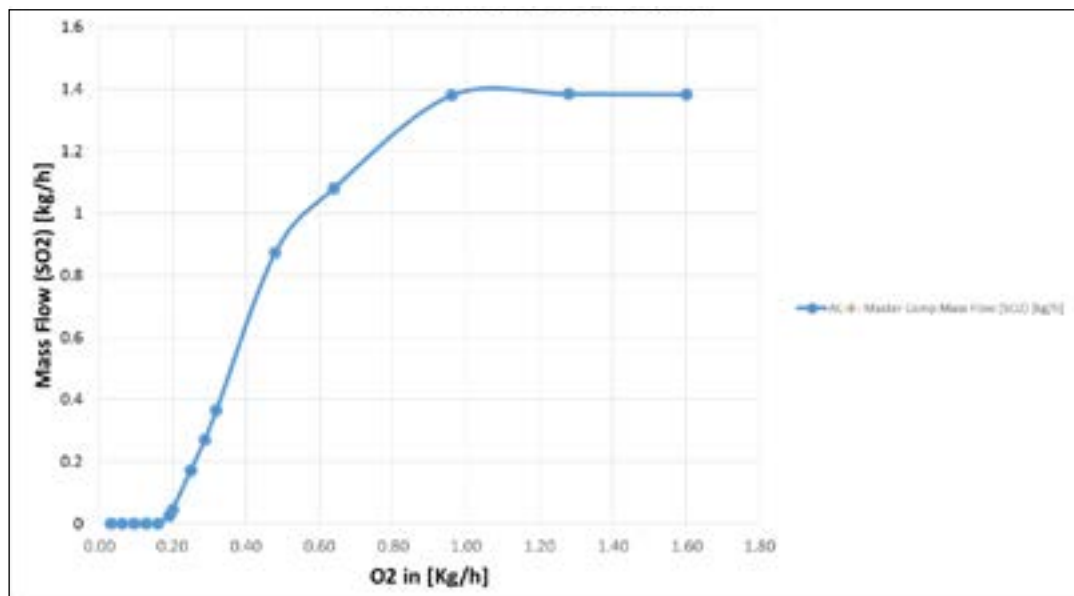


Figura 7.6. Variazione della produzione di SO2 per arricchimento in O2

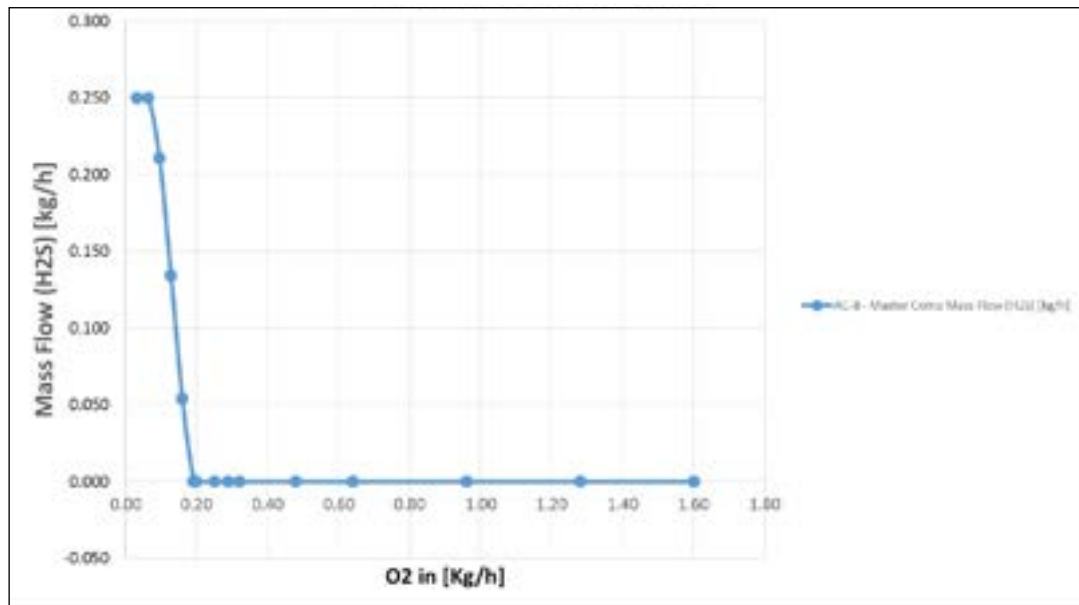


Figura 7.7. Variazione della portata di H2S per arricchimento in O2

8 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 descrive le attività svolte nell'ambito della Ricerca di Sistema Elettrico PAR 2015 tra il Politecnico di Milano e il Centro Ricerche di SOTACARBO. L'interazione ha permesso di approfondire la 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 di modellazione e sperimentazione hanno mostrato l'efficacia della tecnologia e permesso di fare valutazioni sulle condizioni operative ottimali. Lo studio di pirolisi (PAR 2014) 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 però risulta fortemente endotermica e per garantire una conversione sufficiente necessita di alte temperature. Per questo motivo si è reso necessario un approfondimento modellistico nell'ambito di reazioni ossidative, in quanto l'aggiunta di ossigeno al fine di sostenere la reazione oggetto di questo studio risulta cruciale, generando quindi specie ossidate quali per esempio SO_2 . L' SO_2 è coinvolta in molti meccanismi cinetici ed in particolare ha un ruolo fondamentale nella formazione di SO_3 e come promotore della ricombinazione di radicali.

Nell'ambito della presente annualità, sono stati portati avanti 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 interazione, si sono intensificati i rapporti tra Politecnico di Milano e Centro Ricerche di SOTACARBO anche al fine di trasferire le competenze di simulazione a livello cinetico e a livello processistico e favorire le attività di sperimentazione.

A tale scopo è stato organizzato un workshop in cui è stato illustrato il funzionamento di GASDS e DSMOKE (strumento per la simulazione di reattori ideali con reazioni omogenee in fase gas), al fine di favorire le attività di sperimentazione. Inoltre è previsto un ulteriore workshop in cui verranno illustrate le basi per funzionamento di Aspen HYSYS, ovvero un pacchetto di simulazione commerciale per impianti chimici.

Inoltre è stata effettuata una prima simulazione del nuovo processo per la produzione del gas di sintesi a partire dalla gassificazione del carbone, con lo scopo di verificare, in prima istanza e con opportune semplificazioni, l'effettiva validità e le potenzialità industriali di questo studio. Uno sviluppo successivo comporterà l'integrazione degli strumenti di simulazione all'interno di Aspen HYSYS, al fine di valutare e ottimizzare le condizioni operative ottimali del processo.

In aggiunta, l'attività futura 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.

Per quanto riguarda l'attività sperimentale, l'esecuzione dei test a caldo sul reattore Sotacarbo ha evidenziato diverse e complesse problematiche legate alla complessità del sistema reagente (condizioni operative e sostanze utilizzate), che sono in fase di risoluzione. Si prevede che nuovi test sperimentali potranno essere condotti nel prossimo trimestre, a valle dei quali potrà eventualmente essere valutata, vista l'esperienza conseguita, la realizzazione di un nuovo e più performante impianto bench scale.

9 Riferimenti bibliografici

- [1] Mueller, M. A., Yetter, R. A., & Dryer, F. L. (2000). Kinetic modeling of the CO/H₂O/O₂/NO/SO₂ system: Implications for high-pressure fall-off in the SO₂+ O (+ M)= SO₃ (+ M) reaction. *International Journal of Chemical Kinetics*, 32(6), 317-339.
- [2] Dagaut, P., Lecomte, F., Mieritz, J., & Glarborg, P. (2003). Experimental and kinetic modeling study of the effect of NO and SO₂ on the oxidation of CO/H₂ mixtures. *International journal of chemical kinetics*, 35(11), 564-575.
- [3] Corbetta, M., Bassani, A., Manenti, F., Pirola, C., Maggio, E., Pettinau, A., Ranzi, E. (2015). Multi-scale kinetic modeling and experimental investigation of syngas production from coal gasification in updraft gasifiers. *Energy & Fuels*, 29(6), 3972-3984.
- [4] Bassani, A., Pirola, C., Maggio, E., Pettinau, A., Frau, C., Bozzano, G., Pierucci, S., Ranzi, E., Manenti, F. (2016). Acid Gas to Syngas (AG2S™) technology applied to solid fuel gasification: cutting H₂S and CO₂ emissions by improving syngas production. *Applied Energy* (submitted).
- [5] Fontana M. Approccio multi-scala per la riconversione dei gas acidi a gas di sintesi. Ottimizzazione delle condizioni operative e possibile revamping di un impianto Claus: Politecnico di Milano; 2015.



Politecnico di Milano
CMIC Dept. "Giulio Natta"



Sotacarbo SpA



ENEA Casaccia

Ossidoriduzione di CO₂ e H₂S per la produzione di gas di sintesi.

Modellazione cinetica e convalida sperimentale

Report Finale

Andrea Bassani
Flavio Manenti¹
Eliseo Ranzi

POLITECNICO DI MILANO
Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta"
Centre for Sustainable Process Engineering Research (SuPER)
Building 6, Piazza Leonardo da Vinci, 32 - I-20133 Milano, ITALY
¹Phone: +39.(0)2.2399.3273; Fax: +39.(0)2.2399.3273; Email: flavio.manenti@polimi.it

Enrico Maggio²
Alberto Pettinau
Caterina Frau

SOTACARBO SPA
c/o Grande Miniera di Serbariu, 09013 Carbonia, ITALY
¹Phone: +39 (0)781 1863071; Fax: +39 (0)781 670552; Email: e.maggio@sotacarbo.it

Paolo Deiana³

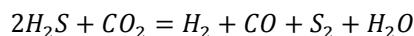
ENEA
Unità Tecnica Tecnologie per l'Energia e l'Industria, Centro Ricerche Casaccia S.P.81, Via Anguillarese, 301, 00123 S. Maria di Galeria – Roma, ITALY
³ Phone: +39 (0)6 30486601; Fax +39 (0)6 30484811; Email: paolo.deiana@enea.it

Cagliari e Milano, 2/Settembre/2016

Index	3
1 Introduzione	5
2 Obbiettivi dell'attività.....	6
3 Risultati preliminari e previsioni.....	7
3.1 Studio del sistema reagente S-H-O.....	7
3.2 Validazione di GASDS con dati sperimentali	11
3.3 Nuovo Processo per la produzione di gas di sintesi dalla gassificazione del carbone	12
3.4 Sensitività rispetto ai principali parametri operativi	17
4 Conclusioni e attività future	18
5 References	19

1 Introduzione

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, 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, 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.

A fronte degli studi preliminari, esiste la necessità 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, 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 è fortemente sinergica. L'attività sperimentale dei Centri di Ricerca di Carbonia e Roma 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.

Accanto alle più convenzionali aree di utilizzo della produzione di syngas (sintesi del metanolo e dell'ammoniaca o generazione di potenza), la tecnologia in esame consente di migliorare le rese in gas di sintesi tramite la rimozione di CO₂ e H₂S. Pertanto gli studi modellistici e sperimentali verranno seguiti da studi preliminari di fattibilità industriale e valutazioni tecnico-economiche.

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

1. Il completamento dell'analisi di letteratura per il sistema reagente C-H-O-S con valutazione dei modelli cinetici disponibili.
2. Il supporto all'attività sperimentale di pirolisi di H₂S da effettuare presso SOTACARBO.

offrendo la possibilità di effettuare:

3. 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. Aspen Hysys e Pro/II).
4. 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 CO₂ con H₂S e convalida del relativo modello cinetico.

Nello specifico, questo rapporto illustra i risultati delle attività concordate per l'anno 2015-2016 (Paragrafo 2) e i risultati ottenuti sia per quanto riguarda lo sviluppo del modello cinetico, sia per quanto riguarda l'utilizzo di simulatori quali Aspen Hysys e/o GasDS per lo studio del nuovo processo. Le previsioni del modello sono confrontate con i dati esistenti in letteratura (Paragrafo 3) e con dati industriali. La complessa cinetica di pirolisi e ossidazione dell'H₂S 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 4.

2 Obiettivi dell'attività 2015-2016

In questo paragrafo sono schematicamente riportati gli obiettivi prefissati con i relativi risultati ottenuti.

1. Completamento dell'analisi di letteratura per il sistema reagente S-H-O con valutazione dei modelli cinetici disponibili.

RISULTATI

- Revisione letteratura, con particolare riferimento agli articoli [1], [2] e [3].
- Convalida del modello cinetico.
- I risultati più significativi sono riportati nel paragrafo 3.

2. Supporto all'attività sperimentale di ossidazione di H_2S da effettuare in SOTACARBO.

RISULTATI

- Continue interazioni con lo scopo di finalizzare e sviluppare questa attività. Verifica aprioristica dell'impianto pilota da mettere in esercizio presso Sotacarbo.

3. Convalida della sperimentazione e del modello cinetico di ossidazione dell' H_2S .

RISULTATI

- Conseguente alla finalizzazione del punto 2. Convalide preliminari effettuate sulla letteratura disponibile e sulle attività pregresse.

4. Implementazione del modello cinetico sviluppato in GASDS, workshop su GASDS e validazioni su dati di letteratura.

RISULTATI

- Workshop su GASDS tenutosi a Carbonia (CI) presso SOTACARBO S.p.A. dal 26/04/2016 al 28/04/2016.
- L'implementazione dello schema cinetico e le validazioni su dati sperimentali di questo strumento sono riportate nelle pubblicazioni congiunte Politecnico-Sotacarbo, Corbetta et al. [4] e Bassani et al. [5].
- I risultati più significativi sono riportati nel paragrafo 3.

5. Simulazioni con strumenti commerciali (i.e. AspenHysys, con relativo workshop) del nuovo processo di produzione di gas di sintesi a partire dalla gassificazione del carbone.

RISULTATI

- Simulazione del nuovo processo di gassificazione del carbone illustrata nel lavoro di tesi [6].
- I risultati più significativi sono riportati nel paragrafo 3.

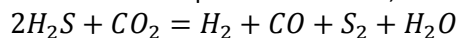
6. Sensività rispetto ai principali parametri operativi e valutazione delle condizioni limite e programmazione dell'ulteriore sperimentazione, anche rispetto alla reazione di ossido-riduzione di CO_2 con H_2S e convalida del relativo modello cinetico.

RISULTATI

- La sensibilità del processo rispetto alla portata di ossigeno in ingresso è stata valutata nel lavoro di tesi [6].
- I risultati più significativi sono riportati nel paragrafo 3.

3.1 Studio del sistema reagente S-H-O

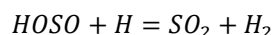
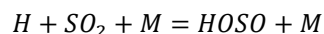
Lo studio del sistema reagente S-H-O risulta cruciale in quanto la reazione,



risulta fortemente endotermica e per garantire una conversione sufficiente necessita di alte temperature (maggiori di 900°C). Tali temperature possono essere raggiunte tramite l'aggiunta di un certo quantitativo di ossigeno, generando quindi specie ossidate quali per esempio SO₂. SO₂ è coinvolto in molti meccanismi cinetici ed in particolare ha un ruolo fondamentale nella formazione di SO₃ e come promotore della ricombinazione di radicali. Per questo motivo è stato preso in considerazione il lavoro Mueller et al. [1], in cui viene mostrato come in condizioni tipiche del processo Claus, caratterizzate dalla presenza di aria in quantità sotto-stechiometrica, SO₂ promuova o inibisca alcuni meccanismi. Tra questi, riduce il grado di ossidazione del CO e si comporta come inibitore di radicali.

I risultati della convalida per effetti relativi ad SO₂, riportati in Figura 1, fanno riferimento all'ossidazione del CO in una miscela con composizione e in condizioni operative come riportato in Figura 1.

Altri effetti relativi all'SO₂ si riscontrano nell'articolo di Dagaut et al. [2] dove viene studiato l'effetto di SO₂ sull'ossidazione della miscela CO-H₂ nell'intervallo di temperatura 800- 1400K, in condizioni stechiometriche e riducenti, in cui SO₂ è noto promuovere la ricombinazione di atomi di idrogeno, inibendo l'ossidazione della miscela reagente, attraverso la sequenza di reazioni:



Questi effetti sono visibili in due casi distinti in Figura 2 dove sono riportate anche le rispettive condizioni operative.

Inoltre è stata verificata l'effettiva validità dello schema cinetico sulla base di dati industriali [3] legati al processo Claus per il recupero dello zolfo da H₂S, dove l'ossidazione gioca un ruolo determinante. La simulazione è stata realizzata attraverso l'utilizzo dello strumento di simulazione DSMOKE. Per la validazione del set di dati (Tabella 1) viene proposto un primo grafico (Figura 3) con la variazione delle frazioni molari in funzione del tempo di residenza nel reattore (con annesso confronto con i dati sperimentali in uscita dal reattore), un secondo (Figura 4) in cui viene fatto un confronto fra dati sperimentali e simulati e un terzo (Figura 5) in cui viene mostrata la variazione di temperatura nel reattore sempre in funzione del tempo di residenza.

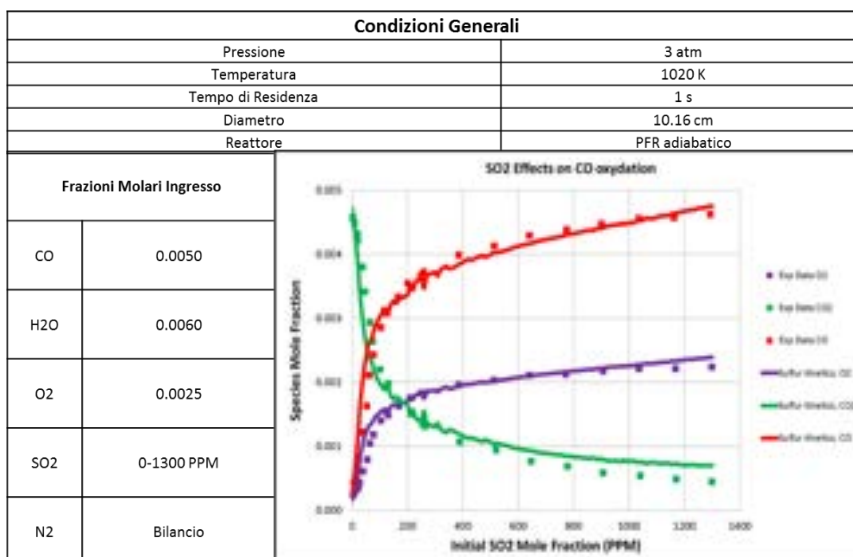


Figura 1 Reattività per la reazione del sistema CO/H₂O/O₂/SO₂/N₂ a 3.0 atm e temperatura in ingresso di 1020K in funzione della quantità iniziale di SO₂. Il tempo di residenza nominale è di 1 s.

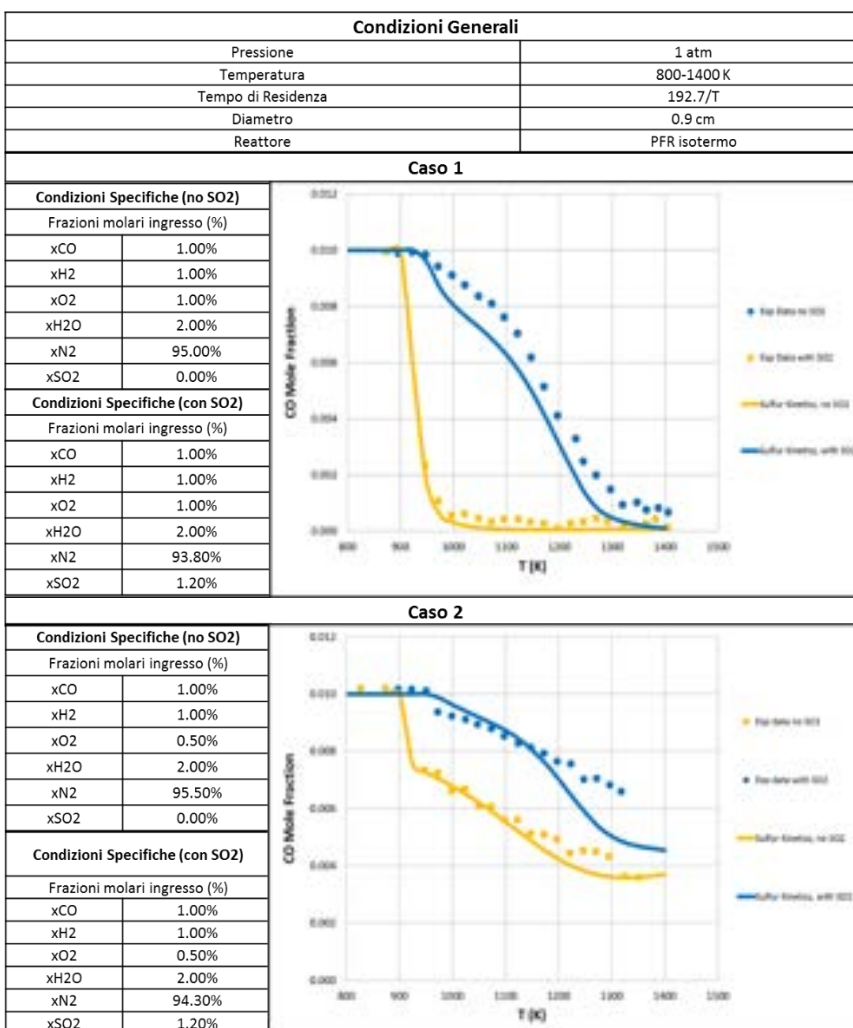


Figura 2 Effetto di SO₂ sull'ossidazione di una miscela CO-H₂ in un reattore "plug flow".

Tabella 1 Presentazione set dati Industriali [3]

Gas in ingresso		
Specifiche	Gas Acidi	Aria
H ₂ S (mol%)	79.508	-
CH ₄ (mol%)	2.809	-
C ₂ H ₆ (mol%)	1.400	-
C ₃ H ₈ (mol%)	1.980	-
BUT12 (mol%)	0.109	-
CO (mol%)	0.319	-
CO ₂ (mol%)	6.616	-
COS (mol%)	-	-
H ₂ (mol%)	0.375	-
NH ₃ (mol%)	0.487	-
H ₂ O (mol%)	6.397	9.700
N ₂ (mol%)	-	71.383
O ₂ (mol%)	-	18.917
Portata (Kg/hr)	4230.500	8907.120
Temperatura (°C)	125.000	45.000
Specifiche fornace e caldaia		
Pressione all'ingresso (Atm)	1.570	
Diametro interno Fornace (m)	1.550	
Lunghezza Fornace (m)	6.500	
Numero Tubi WHB	470.000	
Diametro int. Tubi WHB (m)	0.050	
Lunghezza tubi WHB (m)	6.000	
Temperatura H2O bollente (°C)	204.000	
Gas in Uscita		
H ₂ S (mol%)	7.2970	
SO ₂ (mol%)	2.9130	
H ₂ (mol%)	0.9350	
H ₂ O (mol%)	26.6200	
CO ₂ (mol%)	2.9040	
CO (mol%)	1.0390	
S ₂ (mol%)	5.8700	
COS (mol%)	0.0961	
Profili di temperatura (punti notevoli)		
Fronte di Fiamma (°C)	1223.500	
Uscita Fornace (°C)	1194.300	
Uscita Caldaia (°C)	229.540	

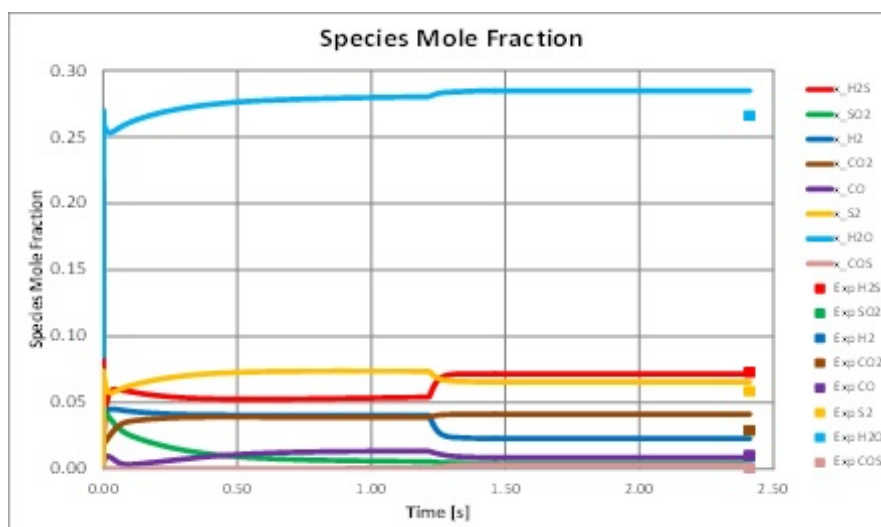


Figura 3 Frazioni molari in funzione del tempo di residenza



Figura 4 Confronto fra le frazioni molari sperimentali e simulate

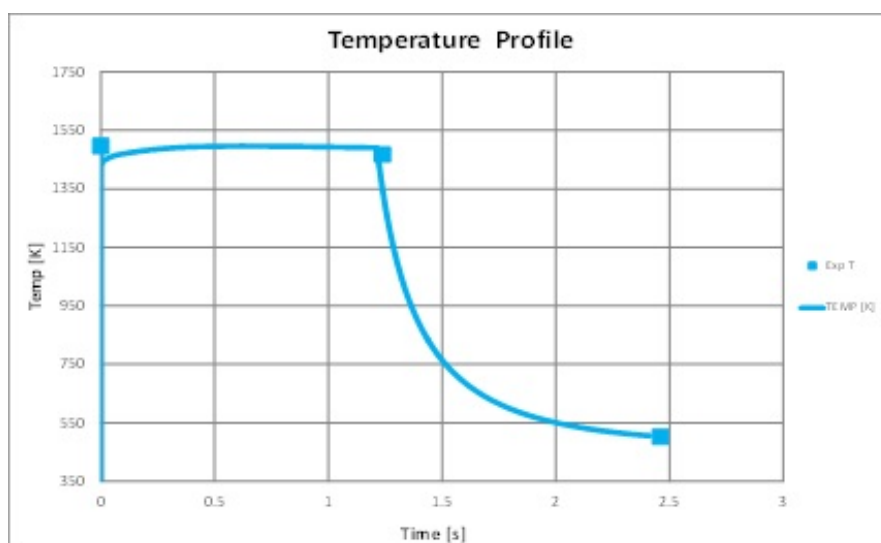


Figura 5 Profilo di temperatura in fornace

3.2 Validazione di GASDS con dati sperimentali

La Tabella 2 riassume le condizioni operative di un gassificatore pilota, i cui dati sono stati selezionati dalla letteratura [3]. Nella tabella sono inoltre riportate le previsioni del modello presente in GASDS. L'eccesso di acqua nella portata uscente può essere dovuto alla sottostima di alcuni parametri cinetici e/o alle condizioni non completamente stazionarie del gassificatore pilota.

La Figura 6 mostra la variazione di temperatura lungo tutto il gassificatore ed in particolare è visibile il picco di temperatura (indicatore importante per l'operatività del gassificatore), in ottimo accordo con il massimo valore di temperatura registrato dai dati sperimentali (850°C).

Per una descrizione più dettagliata e approfondita si può far riferimento ai lavori di Corbetta et al. [4] e Bassani et al. [5].

	Coal	Air	Steam	Syngas Composition	
Operating parameters				Experimental	Predicted
Mass Flow [kg/h]	7.0	8.87	4.20	18.5	17.9
Volume flow [Nm ³ /h]	-	6.91	5.23	20.4	20.2
Temperature [°C]	25.0	75.0	120.0	270.0	227.0
Pressure [MPa]	0.14	0.14	0.14	0.107	0.11
LHV [MJ/kg]	20.8	-	-	7.27	6.23
Specific heat [kJ/kg K]	0.19	1.01	1.67	1.51	1.55
Stream composition (molar fractions)					
CO	-	0.000	0.000	0.169	0.165
CO ₂	-	0.000	0.000	0.123	0.088
H ₂	-	0.000	0.000	0.342	0.251
N ₂	-	0.767	0.000	0.263	0.283
CH ₄	-	0.000	0.000	0.020	0.020
H ₂ S	-	0.000	0.000	0.012	0.013
COS	-	0.000	0.000	0.001	0.000
O ₂	-	0.206	0.000	0.000	0.000
Ar	-	0.009	0.000	0.003	0.000
H ₂ O	-	0.018	1.000	0.067	0.180
Other (C ₂ H ₆ and C ₃ H ₈)	-	0.000	0.000	0.000	0.000

Tabella 2 Composizione delle correnti e condizioni operative.

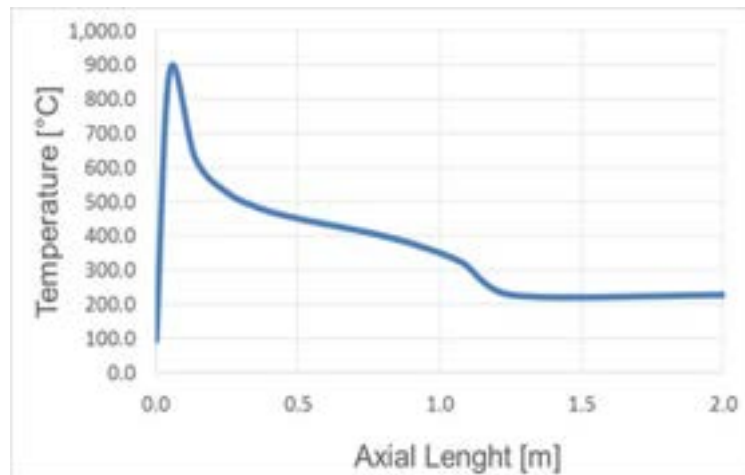


Figura 6 Temperatura della fase gas lungo il reattore

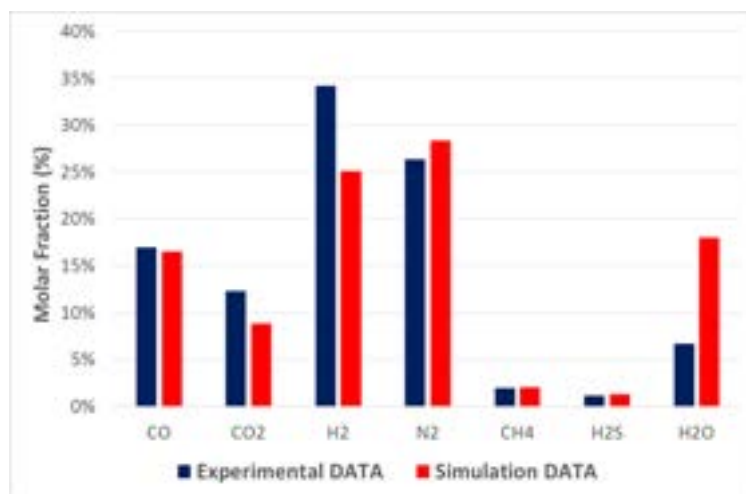


Figura 7 Composizione gas in uscita: Confronto fra dati sperimentali e predizione del modello

3.3 Nuovo Processo per la produzione di gas di sintesi dalla gassificazione del carbone

Il layout del nuovo processo è rappresentato schematicamente in Figura 8, in cui è utile evidenziare:

- La sezione di gassificazione.
- La sezione di lavaggio dei gas acidi (H_2S , CO_2), attraverso l'utilizzo di ammine ad in particolare MDEA.
- La sezione rigenerativa, in cui avviene la reazione oggetto del nostro studio.
- La sezione catalitica, dove avvengono le reazioni di idrolisi di COS e CS_2 oltre alla reazione di Claus.
- La sezione di lavaggio a valle della sezione catalitica al fine di separare il syngas ottenuto dai gas acidi da riciclare al processo.

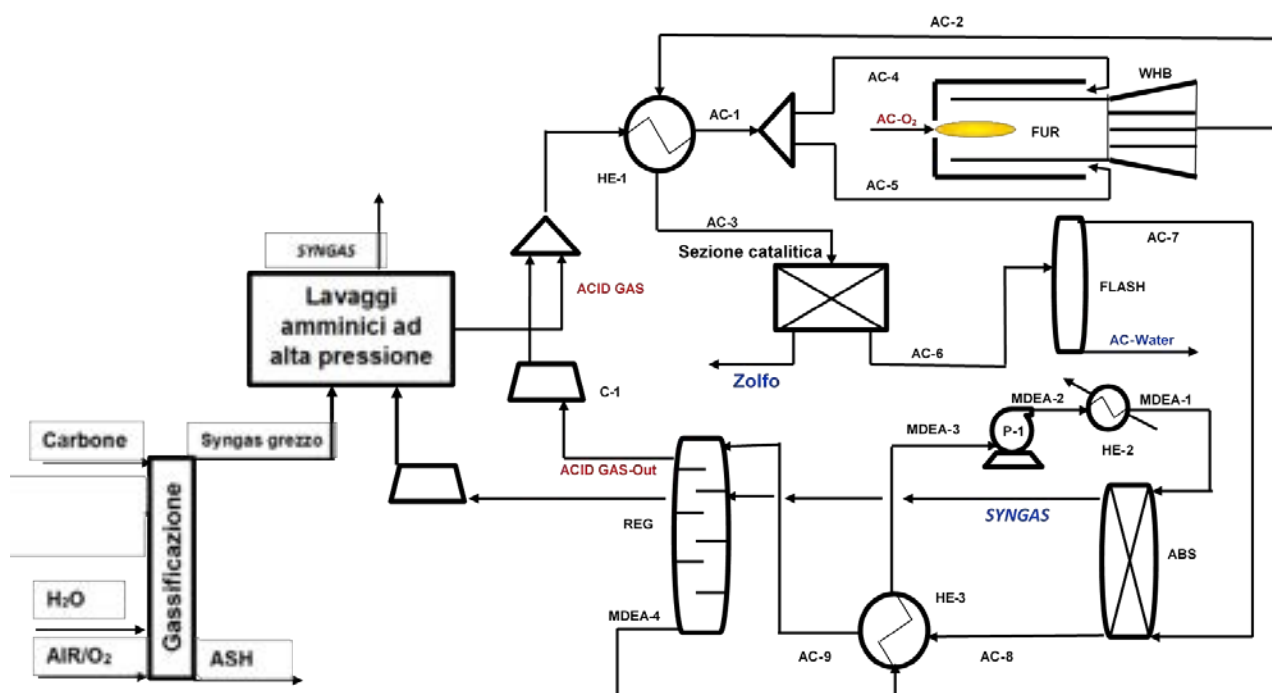


Figura 8 Layout processo complessivo

Lo strumento presentato nella precedente sezione (GASDS) permette di simulare e prevedere le condizioni operative di un reattore di gassificazione. Tuttavia i tempi di calcolo richiesti sono elevati, dunque si è reso necessario, per una simulazione preliminare del processo complessivo, uno studio semplificato per la gassificazione del carbone. Per questo motivo è stata costruita una rete di reattori implementati nel software Aspen Hysys al fine di simulare la distribuzione degli effluenti gassosi con i dati riportati in letteratura [4] riguardanti il gassificare pilota di Sotacarbo S.p.A.. Lo schema di gassificazione impiegato è presentato in Figura 7.

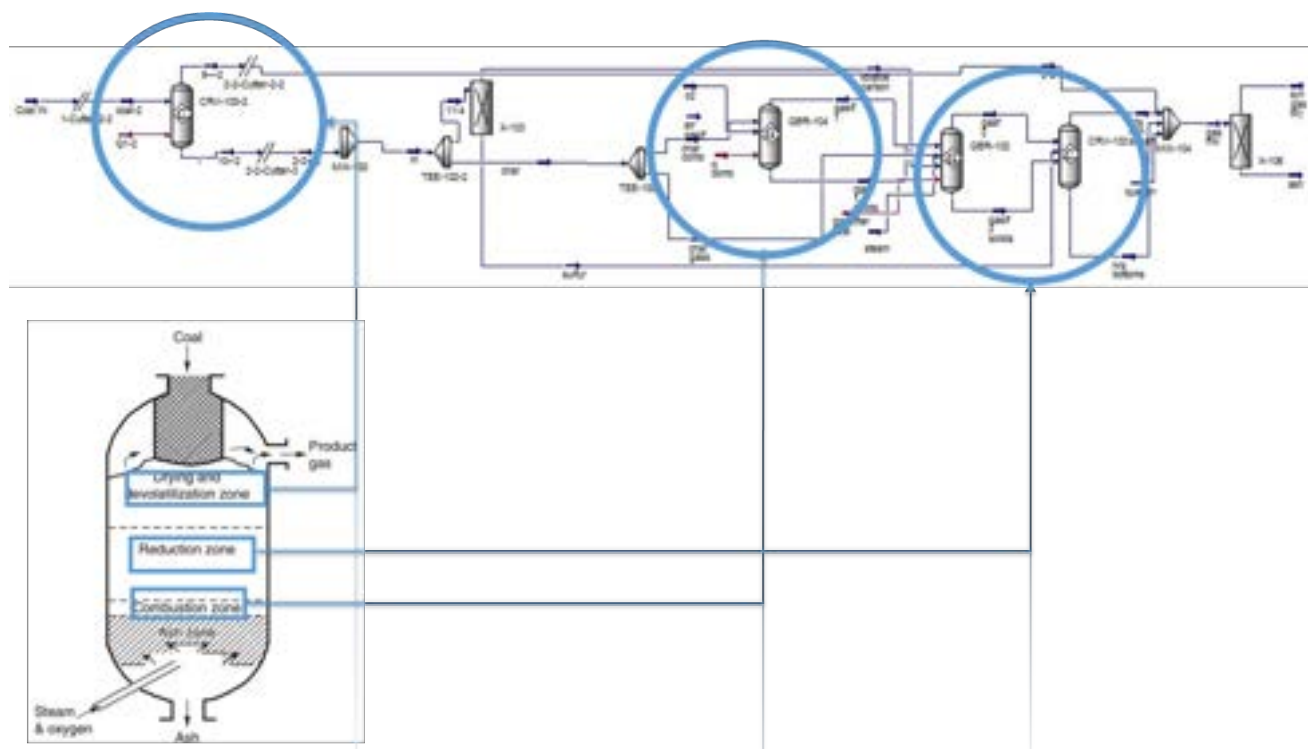


Figura 9 Modello di impianto di gassificazione adottato; si nota la suddivisione nelle 4 zone sopra descritte, atte a descrivere in modo coerente ed affidabile il comportamento reale del gassificatore.

Il flowsheet schematizza ciò che avviene in un tipico gassificatore dove è possibile distinguere diverse zone operative interne, ognuna delle quali rappresenta una specifica condizione reattiva:

- Zona di Essiccamento del combustibile introdotto (carbone)
- Zona di Pirolisi
- Zona di Riduzione (povera in ossigeno)
- Zona di Combustione.

I risultati ottenuti e il relativo confronto sono riportati nella Tabella 3 e in Figura 10. Lo schema utilizzato in ambiente Aspen Hysys per la simulazione della sezione rigenerativa e catalitica gas di sintesi è illustrato in Figura 11.

Sulcis Coal			
Carica di carbone in ingresso [Kg/h]		9.200	
Consumo aria [Kg/h]		39.200	
Consumo di vapore [kg/h]		2.500	
Frazioni molari secche			
	Specie	Experimental	Simulated
	CO	0.1583	0.141
	CO2	0.0948	0.115
	H2	0.1200	0.136
	N2	0.5606	0.567
	CH4	0.0236	0.025
	H2S	0.0119	0.005
	COS	0.0019	0.000
	O2	0.0233	0.010
	other	0.0054	0.000
Temperature °C		Syngas Mass Flow [kg/h]	
Experimental	Simulated	Experimental	Simulated
950	1026	48.910	49.35

Tabella 3 Confronto tra le composizioni di syngas, simulate e sperimentali [5].

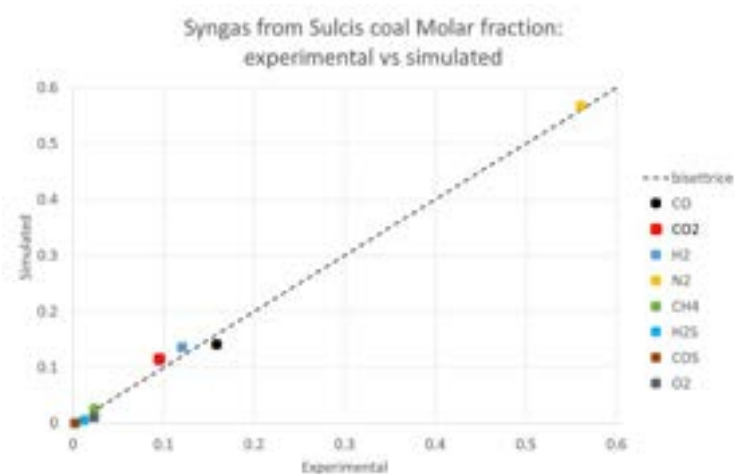


Figura 10 Confronto tra le composizioni di syngas, simulate e sperimentali [5].

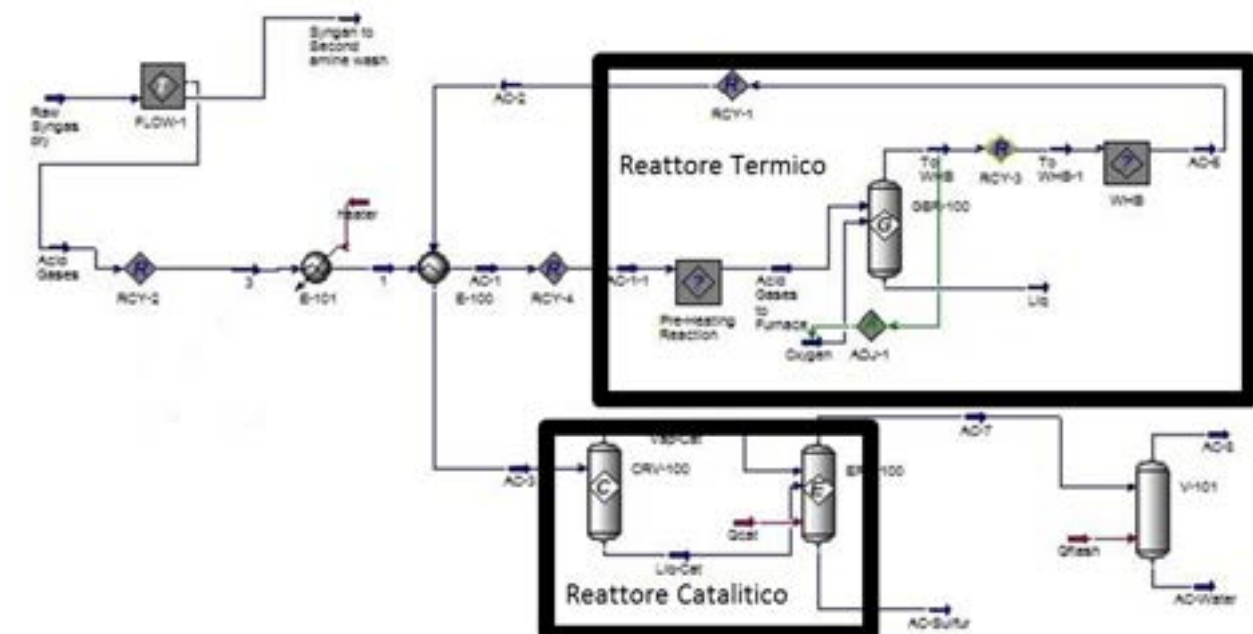


Figura 11 Layout sezione catalitica e rigenerativa in Aspen Hysys.

La sezione rigenerativa è stata simulata attraverso l'utilizzo di DSMOKE integrato con Aspen Hysys. In tal modo è stato possibile utilizzare lo schema cinetico dettagliato presentato nel paragrafo 3.1. La sezione catalitica è stata invece simulata tramite un reattore a conversione già presente nel pacchetto di simulazione di Aspen. Un successivo reattore di equilibrio valuta le proporzioni tra le forme allotropiche dello zolfo presenti nel sistema.

Il processo complessivo (gassificazione + sezione di riconversione) porta ai risultati presentati in Tabella 4.

	Raw syngas dry	Syngas purified
Specie	portata molare [kmol/h]	portata molare [kmol/h]
Carbon	0.000	0,000
S_Rhombic	0.535	0,000
Nitrogen	10.441	10.433
Oxygen	53.119	0.000
Hydrogen	338.218	357.795
CO	586.857	707.937
CO2	307.248	0.079
Argon	1.833	0.000
H2O	0.000	2.077
H2S	309.494	0.00002
SO2	0.002	0.000
COS	2.104	0.000
CS2	0.004	0.000
Ammonia	0.031	0.000
Methane	12.114	11.898
S2*	0.000	0.000
S3*	0.000	0.000
S4*	0.000	0.000
S5*	0.000	0.000
S6*	0.000	0.000
S7*	0.000	0.000
S8*	0.000	0.000
Portata Molare [kmol/h]	1622.00	1090.22
P [kpa]	9000.00	8900.00
T [°C]	40.0000	40.0000

Tabella 4 confronto tra il syngas grezzo entrante nel processo di purificazione con quello trattato uscente dal processo di riconversione.

Confrontando il syngas entrante nell'impianto di trattamento dei gas acidi con quello uscente si nota un guadagno effettivo in termini di H₂ e CO quantificabile in un incremento del 15% molare e circa 20% massivo. Per ulteriori approfondimenti si rimanda alla referenza [6].

3.4 Sensitività rispetto ai principali parametri operativi

In seguito sono riportati due grafici che illustrano una prima analisi di sensitività del processo rispetto alla variazione della portata in ossigeno in ingresso alla sezione rigenerazioni ed in particolare è stata analizzata la variazione incremento della produzione di syngas in uscita e la variazione della produzione di idrogeno.

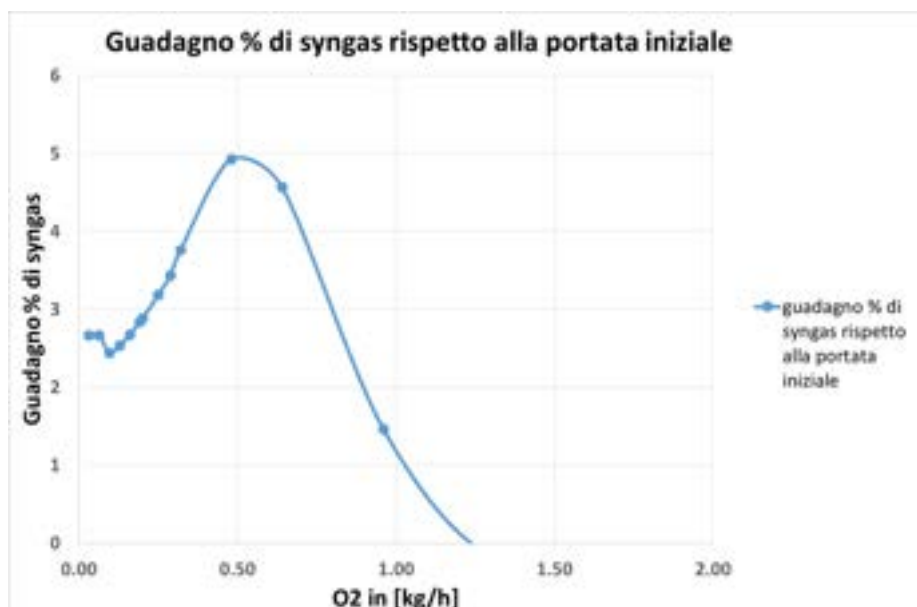


Figura 12 Guadagno di syngas rispetto alla portata iniziale entrante nella sezione rigenerativa.

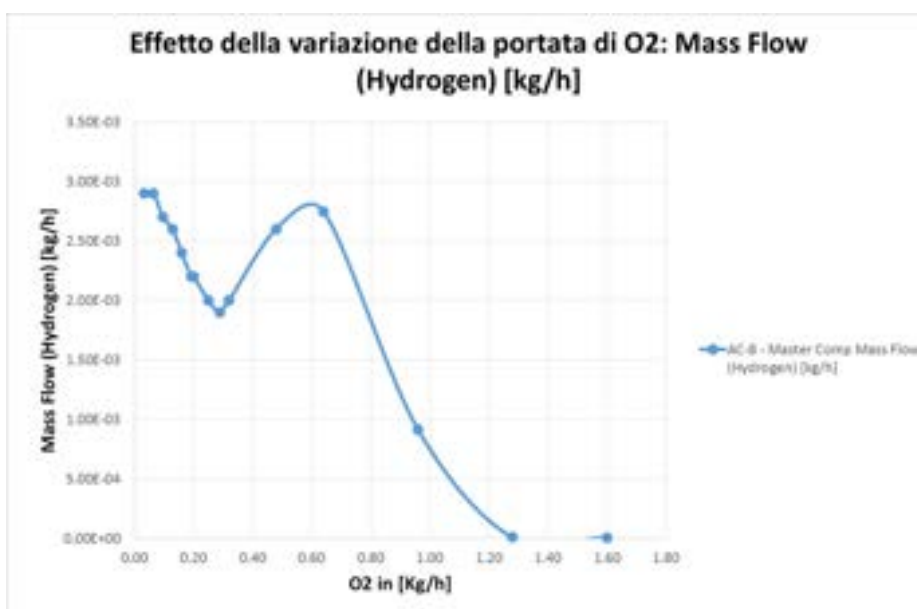


Figura 13 Idrogeno prodotto in funzione della portata di O₂ alimentata in alla sezione rigenerativa

Per ulteriori approfondimenti si rimanda alla referenza [5].

4 Conclusioni e attività future

Il presente report offre un riepilogo delle attività svolte e in essere nell'ambito della Ricerca di Sistema Elettrico tra il Politecnico di Milano – Centre for Sustainable Process Engineering Research (SuPER) e il Centro Ricerche di SOTACARBO. L'interazione ha permesso di proseguire la collaborazione sperimentale e modellistica per la convalida della tecnologia di ossido-riduzione delle emissioni (H_2S e CO_2) e loro conversione a gas di sintesi.

Gli studi 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 però risulta fortemente endotermica e per garantire una conversione sufficiente necessita di alte temperature. Per questo motivo si è reso necessario un approfondimento modellistico nell'ambito di reazioni ossidative, in quanto l'aggiunta di ossigeno al fine di sostenere la reazione oggetto di questo studio risulta cruciale, generando quindi specie ossidate quali per esempio SO_2 . SO_2 è coinvolto in molti meccanismi cinetici ed in particolare ha un ruolo fondamentale nella formazione di SO_3 e come promotore della ricombinazione di radicali.

Questo studio di modellazione cinetica verrà convalidato a livello sperimentale e, se necessario, ulteriormente modificato sulla base dei risultati sperimentali. Lo sviluppo successivo alla convalida sperimentale, riguarderà lo studio del sistema reagente S-H-C 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-O e S-H-C-O-N.

Si è sviluppata una prima simulazione del nuovo processo per la produzione del gas di sintesi a partire dalla gassificazione del carbone, con lo scopo di verificare, in prima istanza e con opportune semplificazioni, l'effettiva validità e le potenzialità industriali di questo studio. Uno sviluppo successivo comporterà l'integrazione degli strumenti di simulazione all'interno di Aspen HYSYS, al fine di valutare e ottimizzare le condizioni operative ottimali del processo.

Parallelamente si sono consolidati i rapporti tra Politecnico di Milano e Centro Ricerche di SOTACARBO al fine di trasferire le competenze di simulazione a livello cinetico e a livello processistico. A tale scopo, analogamente a quanto iniziato nell'attività 2015-2016, si prevede un'intensificazione delle viste incrociate sia a livello di staff che di studenti tra Politecnico di Milano e Sotacarbo.

Nella fattispecie, si prevede la visita di:

- Andrea Bassani, dottorando di ricerca; periodo stimato, autunno-inverno, 2-3 mesi
- Daniele Previtali, dottorando di ricerca; periodo stimato, autunno-inverno, 2-3 mesi
- Riccardo Brazzoli, studente di tesi di laurea magistrale, a discrezione di Sotacarbo in merito alle campagne sperimentali

A prova di ciò è stato già organizzato un workshop, presso il Centro Ricerche Sotacarbo, in cui è stato illustrato il funzionamento di GASDS e DSMOKE (strumento per la simulazione di reattori ideali con reazioni omogenee in fase gas), al fine di favorire le attività di sperimentazione e sarà previsto nell'anno entrante un ulteriore workshop in cui verranno illustrate le basi per funzionamento di Aspen HYSYS, ovvero un pacchetto di simulazione commerciale per impianti chimici. In prospettiva, sarà possibile valutare anche le dinamiche dei processi pilota.

In aggiunta, l'attività prevista 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. Tale attività rientrerà come argomento di tesi magistrale dello studente Brazzoli.

- [1] Mueller, M. A., Yetter, R. A., & Dryer, F. L. (2000). Kinetic modeling of the CO/H₂O/O₂/NO/SO₂ system: Implications for high-pressure fall-off in the SO₂+ O (+ M)= SO₃ (+ M) reaction. *International Journal of Chemical Kinetics*, 32(6), 317-339.
- [2] Dagaut, P., Lecomte, F., Mieritz, J., & Glarborg, P. (2003). Experimental and kinetic modeling study of the effect of NO and SO₂ on the oxidation of CO₂ H₂ mixtures. *International journal of chemical kinetics*, 35(11), 564-575.
- [3] Manenti, G., Papasidero, D., Manenti, F., Bozzano, G., & Pierucci, S. (2012). Design of SRU thermal reactor and waste heat boiler considering recombination reactions. *Procedia Engineering*, 42, 376-383.
- [4] Corbetta, M., Bassani, A., Manenti, F., Pirola, C., Maggio, E., Pettinau, A., Ranzi, E. (2015). Multi-scale kinetic modeling and experimental investigation of syngas production from coal gasification in updraft gasifiers. *Energy & Fuels*, 29(6), 3972-3984.
- [5] Bassani, A., Pirola, C., Maggio, E., Pettinau, A., Frau, C., Bozzano, G., Pierucci, S., Ranzi, E., Manenti, F. (2016). Acid Gas to Syngas (AG2S™) technology applied to solid fuel gasification: cutting H₂S and CO₂ emissions by improving syngas production. *Applied Energy*. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.040>.
- [6] Fontana M. Approccio multi-scala per la riconversione dei gas acidi a gas di sintesi. Ottimizzazione delle condizioni operative e possibile revamping di un impianto Claus: Politecnico di Milano; 2015.

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 Betrieb Technischer Anlagen) Faculty
Sekt. KWT 9, Strasse des 17.Juni, 135 - D-10623 Berlin, GERMANY

(Mobile) +39.338.5665817

(Phone) +39.(0)2.2399.3273; +49.(0)30.31423418

(Email) flavio.manenti@polimi.it

(Web) <http://super.chem.polimi.it>

(Industrial cluster) www.reinforce.polimi.it