

ENEA

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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Studio di processi per l'arricchimento dell'idrogeno nel syngas

Alberto Pettinau



Report RSE/2009/197



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



Ministero delle Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Studio di processi per l'arricchimento dell'idrogeno nel syngas

Alberto Pettinau

STUDIO DI PROCESSI PER L'ARRICCHIMENTO DELL'IDROGENO NEL SYNGAS

Alberto Pettinau (SOTACARBO)

Aprile 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

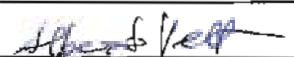
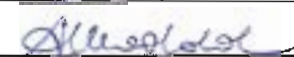
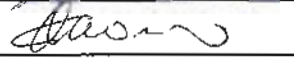
Tema: Centrali elettriche per la coproduzione di energia elettrica e idrogeno

Responsabile Tema: Antonio Calabrò, ENEA

**Contratto ENEA SOTACARBO per lo svolgimento di attività di ricerca
sullo "Studio di processi per l'arricchimento in idrogeno nel syngas da
carbone e modellistica di sistema"**

Rapporto tecnico

Studio di processi per l'arricchimento dell'idrogeno nel syngas

Eseguito da:	Alberto Pettinau	
Verifica	Alessandra Madeddu	
Supervisione	Carlo Amorino	

Sommario

Premessa	3
1. Introduzione	4
2. Il processo di produzione di idrogeno dal syngas	6
2.1. <i>Processo di depolverazione del syngas</i>	7
2.2. <i>Processi di desolforazione a freddo e a caldo</i>	7
2.3. <i>Processo di CO-shift</i>	10
2.4. <i>Processo di assorbimento della CO₂</i>	11
2.5. <i>Processo di purificazione dell'idrogeno</i>	12
3. Il modello di desolforazione a freddo del syngas	16
3.1. <i>Descrizione del modello di desolforazione a freddo</i>	16
3.2. <i>Studio del processo di desolforazione a freddo</i>	20
4. Il modello di desolforazione a caldo del syngas	23
4.1. <i>Descrizione del modello di desolforazione a caldo</i>	23
4.2. <i>Studio del processo di desolforazione a caldo</i>	28
5. Il modello di CO-shift	36
5.1. <i>Descrizione del modello di CO-shift</i>	36
5.2. <i>Studio del processo di CO-shift</i>	37
6. Il modello di assorbimento della CO₂	40
6.1. <i>Descrizione del modello di assorbimento della CO₂</i>	40
6.2. <i>Studio del processo di assorbimento della CO₂</i>	45
7. Valutazioni sul processo integrato	49
7.1. <i>Configurazione con desolforazione a freddo</i>	50
7.2. <i>Configurazione con desolforazione a caldo</i>	55
8. Sviluppi per il secondo anno	60
9. Riferimenti bibliografici	62

Premessa

Il presente rapporto è stato sviluppato a fronte dell'ordine ENEA emesso in data 9 giugno 2008, lettera di accompagnamento prot. n° ENEA/2008/34233/API-UGA, e del relativo allegato tecnico per l'attività di ricerca dal titolo "*Studio di processi per l'arricchimento dell'idrogeno nel syngas*".

In particolare il presente rapporto riassume i risultati conseguiti nel raggiungimento dei primi due obiettivi indicati nell'allegato tecnico del contratto:

- A Studio di processi per l'arricchimento dell'idrogeno in syngas;
- B Modellistica di sistema.

Il rapporto ha permesso quindi di valutare, mediante lo sviluppo di opportuni modelli di simulazione, le prestazioni dei principali sistemi per l'arricchimento in idrogeno di un syngas proveniente da processi di gassificazione del carbone mediante reattori a letto fisso up-draft, utilizzando aria come agente gassificante.

Il presente rapporto tecnico è stato articolato come segue:

- breve introduzione sulle tecnologie di gassificazione considerate e sui processi di arricchimento in idrogeno del syngas;
- descrizione dei modelli di simulazione utilizzati per le varie sezioni d'impianto e presentazione dei principali risultati dell'analisi;
- valutazioni generali sull'integrazione tra i vari processi di produzione e trattamento del syngas.

1. Introduzione

Il presente studio considera un impianto di produzione e trattamento del syngas basato su un processo di gassificazione in letto fisso up-draft, operante a pressione atmosferica, utilizzando aria e vapore come agenti gassificanti e alimentato con un carbone Sulcis ad alto tenore di zolfo (tipicamente 6-7%). Il gassificatore opera a una temperatura di reazione dell'ordine di 1000 °C e produce un syngas che fuoriesce dal reattore a circa 300 °C, le cui principali caratteristiche sono indicate nella seguente tabella.

<i>Composizione syngas [frazioni molari]</i>	
CO	0,2867
CO ₂	0,0235
H ₂	0,1698
N ₂	0,3975
CH ₄	0,0274
H ₂ S	0,0137
COS	0,0007
Ar	0,0047
H ₂ O	0,0760
<i>Prestazioni del gassificatore</i>	
Potere calorifico inferiore [MJ/kg]	6,6414
Rendimento di gas freddo	93,65
Temperatura uscita syngas [°C]	400,0
Resa del gassificatore [Nm ³ /kg]	2,70

Tabella 1: composizione del syngas e prestazioni del gassificatore (Amorino et al., 2007)

Tale gas, per poter essere utilizzato per la produzione di idrogeno, necessita di una serie di opportuni trattamenti, che ne consentano la depolverazione, la rimozione dei composti solforati (principalmente H₂S e

COS), l'arricchimento in idrogeno, la separazione dell'anidride carbonica e la separazione e purificazione dello stesso.

In particolare, nel presente studio sono state considerate le seguenti sezioni principali:

- depolverazione del syngas mediante scrubbing con acqua;
- desolforazione del syngas (mediante processi di assorbimento a freddo con solventi chimici o di assorbimento a caldo da parte di ossidi metallici);
- CO-shift mediante reattori catalitici;
- separazione della CO₂ mediante assorbimento su solventi a base di ammine;
- purificazione dell'idrogeno mediante processi PSA (pressure swing adsorption).

2. Il processo di produzione di idrogeno dal syngas

La figura seguente riporta lo schema generale di processo considerato. In particolare si osserva che la desolforazione può essere effettuata ad alta e a bassa temperatura, a seconda delle esigenze in gioco.

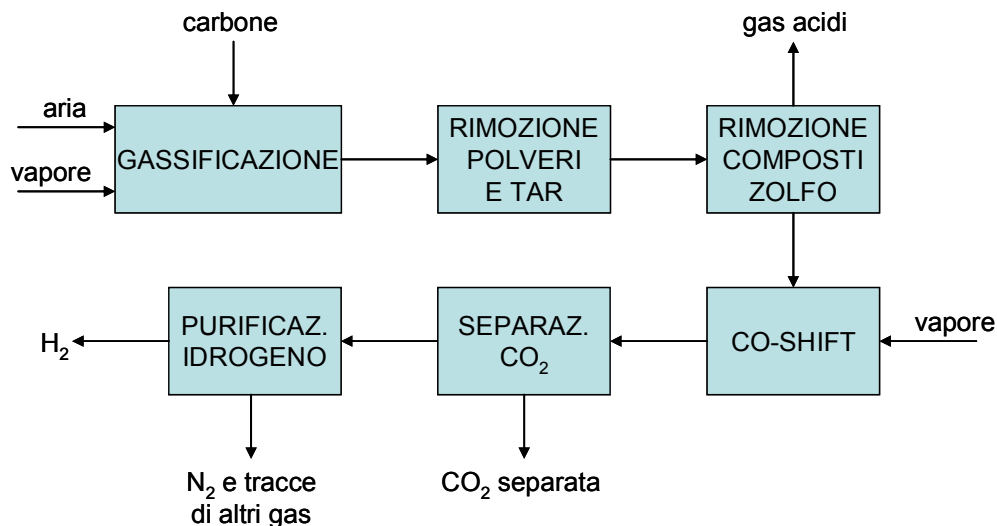


Figura 1: schema generale del processo di produzione dell'idrogeno

È importante sottolineare che i processi di trattamento del syngas devono essere dimensionati sulla base dell'utilizzatore finale dell'idrogeno. In particolare, nel presente studio, si fa riferimento all'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico per l'alimentazione di impianti turbogas avanzati o di particolari motori a combustione interna, soluzioni che richiedono una notevole purezza del gas in termini di contenuto di polveri, tar e composti dello zolfo ma che non presentano (come ad esempio le celle a combustibile) particolari esigenze di purezza in termini di composti quali azoto, CO e CH₄.

Nel seguito è data una descrizione, in termini generali, dei singoli processi di trattamento del gas, che sono alla base dei modelli matematici successivamente descritti. In particolare, per i processi più significativi (desolforazione, CO-shift e assorbimento della CO₂) sono stati sviluppati modelli di simulazione piuttosto dettagliati, al fine di valutare le prestazioni di ciascun processo in varie condizioni di funzionamento. D'altra parte, per

processi semplici e tecnologicamente maturi quali scrubbing e PSA, sono stati considerati dei modelli semplificati per un'analisi generale del processo.

2.1. Processo di depolverazione del syngas

Come accennato, la depolverazione (nonché il raffreddamento e la saturazione) del syngas avviene all'interno di una torre di lavaggio operante in controcorrente. L'acqua viene immessa dall'alto attraverso appositi ugelli nebulizzatori mentre il gas viene immesso dalla parte bassa della torre e fuoriesce dalla parte superiore. Oltre alle polveri e al tar (che condensa principalmente grazie all'abbassamento di temperatura), il sistema rimuove anche l'acido cloridrico presente nel syngas.

Le acque di lavaggio, che vengono raccolte dal fondo della torre, vengono in gran parte (circa 90%) riciclate, con l'eventuale aggiunta di soda caustica per il controllo del pH (che tende ad abbassarsi per via dell'assorbimento dell'HCl).

2.2. Processi di desolforazione a freddo e a caldo

Per la desolforazione del syngas sono stati considerati due differenti processi di separazione dei composti solforati (idrogeno solforato, H₂S, e solfuro di carbonile, COS): un processo convenzionale di assorbimento mediante solventi chimici e un processo innovativo di assorbimento su sorbenti solidi a base di ossidi metallici. Entrambi i processi devono garantire una concentrazione finale dei composti solforati non superiore a qualche decina di ppm, al fine di non avvelenare i catalizzatori utilizzati a valle per il processo di CO-shift.

Processo di desolforazione a freddo

Il processo di desolforazione a freddo considerato è di tipo rigenerativo e utilizza una soluzione acquosa di metildietanolammina (MDEA, avente formula chimica (HO-CH₂-CH₂)₂N-CH₃), particolarmente selettiva nei confronti dell'H₂S, come solvente. Esso ha luogo in una colonna a riempimento e opera a pressione pressoché atmosferica e a una temperatura di circa 30 °C.

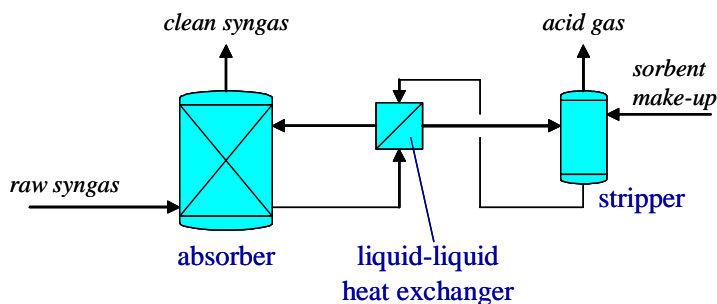
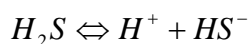
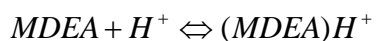


Figura 2: schema del processo di desolforazione a freddo del syngas (Raggio et al., 2005 a)

Il processo di assorbimento è governato dalla reazione di dissociazione chimica



Tale reazione è fortemente influenzata da pressione e temperatura operative, oltre che dal pH della soluzione solvente (che dipende dalla concentrazione di MDEA). Il solvente cattura gli ioni H^+ rilasciati dalla dissociazione dell' H_2S :



Tale reazione è fortemente reversibile e le specie ioniche rimangono in soluzione senza produrre composti stabili. Il solvente saturo uscente dal fondo dell'assorbitore è inviato alla colonna di stripping, operante alla temperatura di circa 90 °C. L'aumento di temperatura favorisce il rilascio degli ioni H^+ , che si rilegano agli ioni HS^- , ricostituendo l' H_2S . Un condensatore, posto subito all'uscita della colonna di rigenerazione, separa dai gas acidi le tracce di acqua e solvente, al fine di ridurre i make-up. Infine, i gas acidi vengono inviati a un apposito sistema di trattamento e neutralizzazione e il recupero dello zolfo (Pacheco e Rochelle, 1998; Pani et al., 1997).

Processo di desolfurazione a caldo

Il processo di desolfurazione a caldo del syngas (schematizzato nella figura seguente) è composto da due reattori identici, operanti alternativamente come assorbitore e rigeneratore. Il sistema, operando ad alta temperatura, è preceduto da un sistema per il riscaldamento del syngas, che recupera in parte il calore dal raffreddamento del gas a valle del sistema di CO-shift. Inoltre, dal momento che i solventi considerati (a base di ossido di zinco o di zinco ferrite) non assorbono COS, il sistema è preceduto da un reattore che opera l'idrolisi dello stesso convertendolo in H₂S. Mediante un tale sistema è possibile ottenere un syngas con una concentrazione finale di H₂S e COS non superiore alle 10-15 ppm, compatibile con le esigenze del processo di CO-shift a valle.

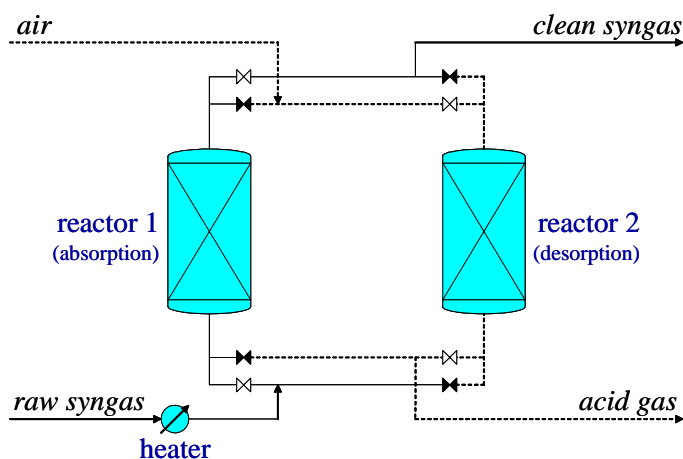
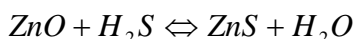


Figura 3: schema del processo di desolfurazione a caldo del syngas (Raggio et al., 2005 b)

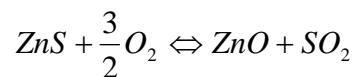
L'assorbimento dell'H₂S avviene alla temperatura di circa 350 °C. Nel caso dell'impiego di solventi a base di ossido di zinco (ZnO), la reazione di assorbimento è la seguente:



Al procedere della reazione, gli ossidi di zinco si convertono progressivamente in ZnS, riducendo l'efficienza di assorbimento. Quando la

concentrazione finale di composti dello zolfo supera il limite di 10-15 ppm, il reattore di assorbimento passa alla fase di rigenerazione, mentre il syngas viene inviato all'altro reattore, precedentemente rigenerato.

La rigenerazione del solvente ha luogo inviando aria (con un tenore di ossigeno controllato, non superiore all'8%, essendo la reazione fortemente esotermica) all'interno del reattore saturo, al fine di consentire la reazione:

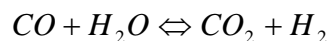


La corrente ricca di SO₂ così prodotta viene inviata al sistema di trattamento dei gas acidi, che ne consente la neutralizzazione e il recupero dello zolfo (Thambimuthu, 1993; Mitchell, 1998; Hederer, 1990).

2.3. Processo di CO-shift

Al fine di operare un arricchimento in idrogeno del syngas prodotto, il sistema è dotato di un processo catalitico di CO-shift in doppio stadio, ad alta e bassa temperatura.

Il processo è governato dalla reazione esotermica



La cinetica di tale reazione è favorita dalle alte temperature mentre l'equilibrio, essendo la reazione esotermica, è favorito da temperature più basse. Pertanto il processo è strutturato in due differenti stadi: nel primo, operante a circa 350-400 °C, ha luogo il grosso della conversione (circa il 90% del CO presente nel syngas si converte in CO₂ e H₂), mentre nel secondo stadio, operante a circa 200-250 °C, si ha il completamento della conversione, con una concentrazione finale di CO inferiore all'1%.

Nel caso in cui l'idrogeno prodotto debba essere utilizzato per l'alimentazione di celle a combustibile convenzionali (le quali mal tollerano la presenza nel gas di CO), tra i due reattori di CO-shift si può inserire uno stadio intermedio di assorbimento della CO₂, al fine di spingere ulteriormente

l'equilibrio della reazione verso i prodotti riducendo così la concentrazione residua di CO fin'anche a valori di qualche decina di ppm. Tale configurazione, in ogni caso, non è considerata nel presente studio.

2.4. Processo di assorbimento della CO₂

Il processo di assorbimento della CO₂ considerato nel presente studio è concettualmente analogo a quello illustrato per l'assorbimento dell'H₂S. Il sistema si basa su due colonne, operanti una per l'assorbimento e l'altra per la rigenerazione e utilizzando una soluzione acquosa di monoetanolamina (MEA, avente formula chimica HO-CH₂-CH₂-NH₂) come solvente.

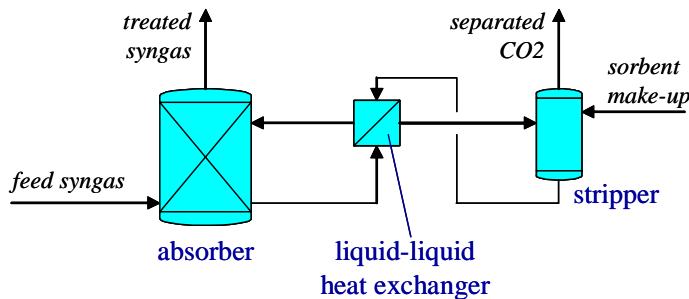
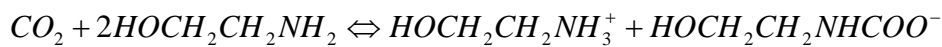
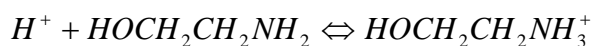
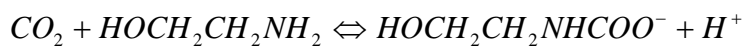


Figura 4: schema del processo di assorbimento della CO₂ (Raggio et al., 2005 b)

Il processo di assorbimento è principalmente governato dalla seguente reazione (Hikita, 1997):



La precedente reazione ha luogo in due differenti fasi:



Tali reazioni sono fortemente influenzate dalla temperatura e dalla pressione operative e dal pH della soluzione solvente (che dipende dalla

concentrazione di ammina). In particolare, il processo opera alla temperatura di 30 °C e a pressione atmosferica.

Il sorbente saturo è prelevato dal fondo della colonna di assorbimento e inviato alla colonna di rigenerazione, operante alla temperatura di circa 90 °C. In tale colonna, hanno luogo le reazioni inverse rispetto alle precedenti, e il solvente saturo rilascia la CO₂ assorbita. Il vapore d'acqua e le tracce di solvente trascinate dal gas vengono rimosse dalla corrente ricca di CO₂ mediante un condensatore, al fine di ridurre i make-up.

2.5. Processo di purificazione dell'idrogeno

La purificazione dell'idrogeno presente nel syngas arricchito viene effettuata mediante un processo PSA (pressure swing adsorption), in cui le molecole di H₂ vengono assorbite e trattenute, mediante legami di tipo Van der Waals e di tipo elettrostatico, da un sorbente solido (zeolite), avente struttura ionica.

L'adsorbimento fisico del gas può essere quantitativamente valutato con l'equazione di Langmuir. La velocità istantanea di adsorbimento (β) è proporzionale al numero totale di molecole che incidono sull'unità di superficie per unità di tempo (α , in altri termini, alla pressione parziale del gas da adsorbire) e alla porzione di superficie non saturata dalle molecole adsorbite:

$$\alpha \cdot p \cdot (1 - \theta) = \beta \cdot \theta$$

In tale relazione, α è un fattore di proporzionalità dipendente dalla temperatura, p è la pressione parziale del gas, θ è il grado di ricoprimento della superficie.

Nella fase di rigenerazione, la velocità di desorbimento è proporzionale al grado di ricoprimento della superficie; all'equilibrio, pertanto, si avrà:

$$\theta = \frac{b \cdot P}{(1 + b \cdot P)}$$

in cui $b = \alpha/\beta$ è un parametro dipendente della temperatura.

Se si assume che l'adsorbimento dia luogo ad uno strato monomolecolare, la quantità di gas adsorbito (espressa per esempio in volume di gas per unità di superficie di solido), per una data superficie e una data temperatura, sarà proporzionale al grado di ricoprimento; l'equazione di Langmuir viene quindi espressa nella forma seguente:

$$V = \frac{a' \cdot P}{(1 + b \cdot P)}$$

in cui V è il volume di gas adsorbito per unità di superficie o di peso del solido, a' e b sono parametri dipendenti dalla temperatura.

Oltre all'ipotesi relativa allo strato monomolecolare, nella trattazione di Langmuir il calore di condensazione delle molecole è indipendente dalla pressione parziale del gas che si adsorbe e dal grado di ricoprimento della superficie.

Dal punto di vista del processo, la separazione dell'idrogeno dal syngas mediante adsorbimento su solidi avviene a fasi alternate di adsorbimento e rigenerazione. Durante l'adsorbimento, il gas viene fatto passare su un letto solido che lascia passare l'idrogeno ed assorbe i composti da separare, raggiunta la saturazione, il letto passa alla fase di rigenerazione, durante la quale avviene il desorbimento dei composti adsorbiti e il flusso di gas da depurare viene deviato verso un letto pulito (Pasquon e Guerrieri, 1993; Miller e Stöcker, 1999).

Nel processo PSA, il letto adsorbente a base di zeoliti trattiene molecole quali NH_3 , Ar, H_2O , CO, CO_2 , H_2S , N_2 , CH_3OH , oltre agli idrocarburi saturi aventi da uno a cinque atomi di carbonio. La pressione operativa va generalmente da 10 a 40 bar e le temperature dell'alimentazione da 4 a 40°C. Mediante tali processi è possibile ottenere idrogeno avente purezza del 99,9999% (in volume), con un recupero dell'idrogeno presente nel gas compreso tra il 60 e il 92%. Dato l'impiego dell'idrogeno in sistemi di generazione elettrica differenti dalle celle a combustibile (in cui, pertanto, è accettabile un idrogeno non necessariamente puro), il presente studio

considera un processo che favorisce il recupero dell'idrogeno dal syngas (oltre il 90%) a discapito della purezza dello stesso (95%). Il tail gas che fuoriesce dai letti in fase di rigenerazione, anch'esso combustibile, può essere recuperato e utilizzato per la generazione elettrica o per cogenerazione in un motore a combustione interna.

L'impianto considerato, abbastanza semplice, è costituito da due assorbitori (gli impianti commerciali più complessi arrivano ad avere oltre dieci reattori) che funzionano alternativamente in fase di adsorbimento e rigenerazione. Il processo avviene secondo un ciclo elementare composto dalle seguenti fasi: adsorbimento, depressurizzazione equicorrente (rispetto al flusso di idrogeno), depressurizzazione controcorrente, purificazione (spurgo) e ripressurizzazione (Stöcker et al., 1999).

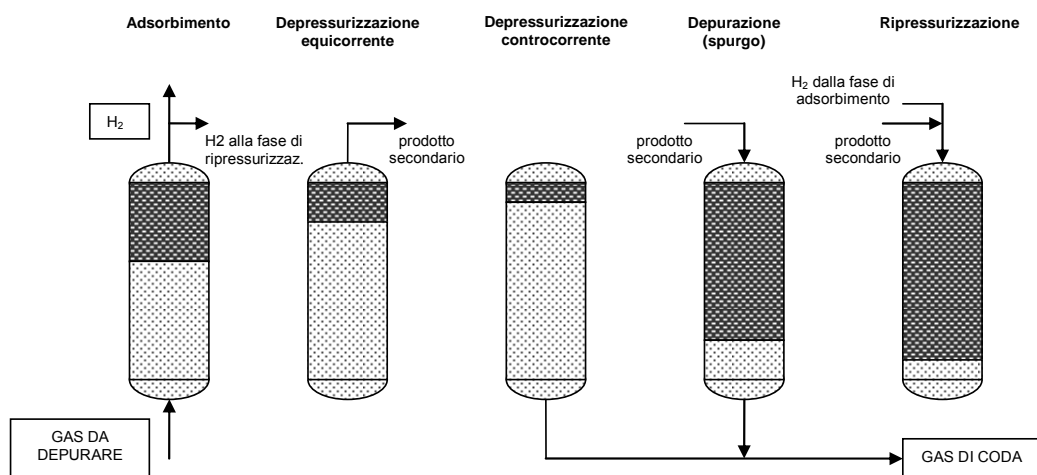


Figura 5: schema del processo PSA

Nella fase di adsorbimento, il gas da depurare è introdotto ad elevata pressione nell'assorbitore; i composti da separare vengono adsorbiti ottenendo in uscita la corrente di idrogeno depurata. Quando il letto adsorbente è saturo, il flusso viene automaticamente inviato verso il secondo assorbitore.

Per recuperare l'idrogeno intrappolato nelle cavità dell'adsorbente, si procede con una depressurizzazione in equicorrente, nella quale si libera un'ulteriore corrente di H₂ (prodotto secondario), che verrà utilizzata nelle successive fasi di pressurizzazione e purificazione.

Una volta terminata la fase di recupero dell'idrogeno, le impurità raccolte dal letto adsorbente sono migrate sulla superficie dello stesso, l'adsorbente viene quindi rigenerato attraverso una depressurizzazione che avviene sul lato alimentazione. Le impurità vengono, quindi, allontanate dall'assorbitore attraverso la corrente degli offgas.

L'adsorbente viene infine purificato mediante una corrente di idrogeno secondaria (estratta dall'assorbitore in fase di depressurizzazione in equicorrente) mantenendo costante la pressione dei gas in uscita.

L'assorbitore viene infine riportato alla pressione di adsorbimento attraverso una ulteriore corrente di idrogeno (composta, in parte dall'idrogeno recuperato nella fase di depressurizzazione ed in parte da quello in uscita dalla fase di adsorbimento).

3. Il modello di desolforazione a freddo del syngas

Per lo studio del processo di desolforazione a freddo del syngas, è stato sviluppato un modello di simulazione che consenta la valutazione delle prestazioni al variare delle principali condizioni operative.

3.1. Descrizione del modello di desolforazione a freddo

Il modello del processo di assorbimento a freddo dell' H_2S utilizza la schematizzazione dell'impianto riportata in figura 6. I due sottosistemi rappresentano i flussi della fase liquida (L) e della fase gassosa (G), rispettivamente. I due sottosistemi scambiano fra loro sia materia che calore, mentre il sistema complessivo è considerato adiabatico.

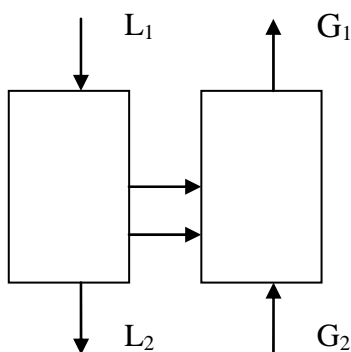


Figura 6: schematizzazione del processo di assorbimento

Il modello considera i cinque composti che prendono parte al processo di assorbimento (H_2S , CO_2 , COS , H_2O , e l'ammina) mentre considera inerti tutti gli altri composti.

Il modello fisico

Il modello considerato è basato sull'utilizzo delle equazioni di trasporto di materia e di calore, con riferimento a una colonna di assorbimento del tipo a riempimento (le equazioni utilizzate nel modello sono comunque del tutto generali e possono essere quindi adattate anche ad altri tipi di apparecchiature). L'unica condizione è che la variazione dei parametri fisici

(temperatura, composizione) all'interno delle apparecchiature sia di tipo continuo.

Le ipotesi del modello sono le seguenti:

- la pressione è costante lungo tutta la colonna;
- la colonna è adiabatica;
- il trasporto di materia avviene attraverso la superficie di contatto liquido/gas ed è descritto dalle usuali equazioni di trasporto;
- il trasporto di materia non può essere considerato di piccola entità e quindi le due correnti hanno portata variabile lungo tutta la colonna;
- il trasporto di calore avviene attraverso la superficie di contatto liquido/vapore, secondo i seguenti meccanismi:
 - a) trasporto convettivo;
 - b) trasporto sotto forma di calore latente di vaporizzazione dell'acqua;
- nel bilancio entalpico si tiene conto del contributo del calore di soluzione dell'anidride carbonica e dell'acido solfidrico;
- i dati di input sono i seguenti:
 - a) la portata, la temperatura e la composizione della corrente gassosa in ingresso;
 - b) la portata, la temperatura e la composizione della corrente liquida in ingresso;
 - c) la pressione del sistema;
 - d) il grado di rimozione dell'H₂S;
- per le correnti liquida e gassosa si assume il modello fluidodinamico di flusso a pistone, senza considerare quindi il contributo della dispersione longitudinale e radiale; per tale ragione, il valore di ciascun parametro fisico e di trasporto è assunto costante in ciascuna sezione.

Il modello matematico

Il bilancio di materia per ciascun componente in fase gassosa è espresso dalla relazione

$$\frac{d(Gy)_i}{dz} = -aK_{Gi}SP(y_i - y_i^*)$$

in cui il valore della frazione molare y_i^* è il valore di concentrazione del componente i -esimo in fase gassosa, calcolato (mediante l'equazione di Henry) come valore di equilibrio rispetto a quello della fase liquida.

Il bilancio di materia per ciascun componente in fase liquida si può invece esprimere come

$$\frac{d(Lx)_i}{dz} = \frac{d(Gy)_i}{dz}$$

Pertanto, i bilanci totali di materia per le fasi gassosa e liquida si esprimono, rispettivamente, nel modo seguente:

$$\frac{dG}{dz} = \sum_{i=1}^c \frac{d(Gy)_i}{dz}$$

$$\frac{dL}{dz} = \sum_{i=1}^c \frac{d(Lx)_i}{dz}$$

La concentrazione di ciascuna specie, nelle fasi liquida e gassosa, si può determinare mediante le equazioni di congruenza:

$$x_i = \frac{(Lx)_i}{L} \qquad y_i = \frac{(Gy)_i}{G}$$

Infine, i bilanci entalpici per le due fasi si possono esprimere rispettivamente come

$$\frac{dh_L}{dz} = -aS \left[h(T_G - T_L) - K_{G,w} \lambda_w P (y_w^* - y_w) \right] - \lambda_{sol,CO_2} \frac{d(Lx)_{CO_2}}{dz} - \lambda_{sol,H_2S} \frac{d(Lx)_{H_2S}}{dz}$$

$$\frac{dH_G}{dz} = -aS \left[h(T_G - T_L) - K_{G,w} \lambda_w P (y_w^* - y_w) \right]$$

Il diagramma logico di risoluzione

Le equazioni differenziali sopra riportate sono state risolte per via numerica con i metodi che saranno descritti in seguito.

La risoluzione è stata eseguita a partire dal fondo dell'apparecchiatura, in corrispondenza della quale avviene l'ingresso della corrente gassosa da depurare e l'uscita della corrente liquida.

Poiché i dati relativi a quest'ultima corrente non sono conosciuti, essi devono essere ipotizzati. Mediante l'integrazione eseguita lungo tutta la colonna, si calcolano quindi le caratteristiche della corrente liquida in ingresso. I valori così ottenuti sono confrontati con i valori effettivamente conosciuti. La discordanza fra i due gruppi di valori impone quindi la reiterazione del calcolo di integrazione numerica con nuovi valori delle caratteristiche della corrente liquida in uscita.

Il diagramma logico del calcolo iterativo è il seguente.

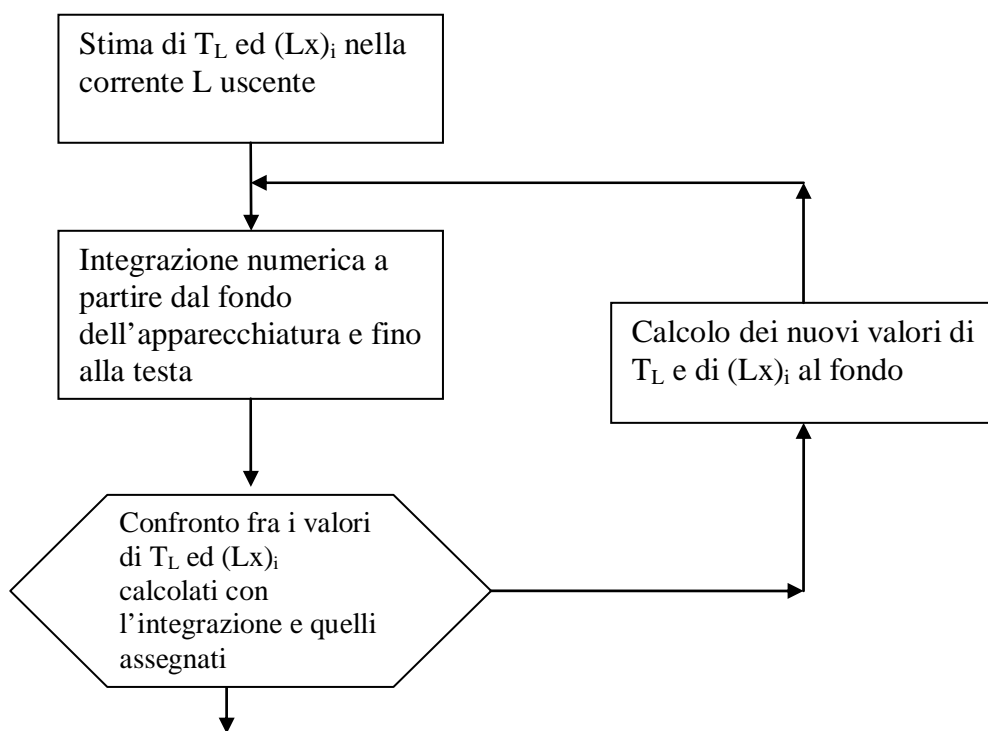


Figura 7: diagramma logico di risoluzione del modello

L'implementazione del modello

Il modello descritto è stato implementato in linguaggio Fortran. Per l'integrazione numerica delle equazioni differenziali ordinarie che costituiscono la parte fondamentale del modello in esame, sono stati utilizzati

due metodi: il metodo di Eulero e il metodo, più sofisticato, di Runge Kutta del quarto ordine, che produce un errore di troncamento il cui ordine di grandezza dipende dalla quinta potenza del passo di integrazione adottato. Con questo metodo si è potuto utilizzare un passo di integrazione molto più ampio (tipicamente nell'ordine dei 5 – 10 cm) con una qualità molto buona dei risultati.

La verifica della convergenza è stata effettuata sulla sola temperatura della corrente liquida in ingresso. Si è considerata raggiunta la convergenza quando il valore calcolato della temperatura differisce di meno di 0,1 °C da quello effettivo.

3.2. Studio del processo di desolfurazione a freddo

I parametri fondamentali considerati per verificare sotto quali condizioni si ottiene la rimozione desiderata sono le dimensioni della colonna (altezza e diametro), le dimensioni e il tipo di riempimento e la portata di liquido. Come riempimento si sono scelti anelli Raschig di varie dimensioni. In particolare il diametro della colonna, le dimensioni del riempimento e la portata di liquido influiscono sull'opportuno bagnamento della colonna: esiste un valore minimo della portata che, sulla base del diametro e del tipo di riempimento, garantisce il corretto contatto tra il liquido e gli anelli presenti nella colonna. Le tabelle 2 e 3 mostrano, per ciascun valore del diametro della colonna e per i corrispondenti valori della dimensione del riempimento, la portata minima di soluzione di MDEA necessaria per assicurare un efficace bagnamento della colonna e il corrispettivo grado di rimozione dell'H₂S calcolato con il modello (Orsini et al., 2005). Tali dati si riferiscono a colonne dell'altezza di 1 m.

		dimensione del riempimento [mm]				
		25,4	19,0	15,8	12,7	6,3
diametro colonna [m]	0.25	15 kmol/h	20 kmol/h	25 kmol/h	30 kmol/h	60 kmol/h
	0.30	20 kmol/h	30 kmol/h	35 kmol/h	40 kmol/h	90 kmol/h
	0.35	30 kmol/h	40 kmol/h	50 kmol/h	60 kmol/h	120 kmol/h
	0.40	40 kmol/h	50 kmol/h	70 kmol/h	70 kmol/h	150 kmol/h

Tabella 2: portata di solvente necessaria per il corretto bagnamento

		dimensione del riempimento [mm]				
		25,4	19,0	15,8	12,7	6,3
diametro colonna [m]	0.25	0,897	0,957	0,981	0,988	0,999
	0.30	0,963	0,989	0,996	0,998	1,000
	0.35	0,989	0,998	0,999	0,999	1,000
	0.40	0,997	0,999	0,999	0,999	1,000

Tabella 3: grado di rimozione dell'H₂S

Da tali risultati si può notare come riempimenti di piccole dimensioni (6,3 mm) richiedono portate elevate e che queste crescono al crescere del diametro: in tali condizioni si possono ottenere efficienze di rimozione pressoché complete. Riempimenti maggiori necessitano di portate più modeste di solvente ma possono determinare efficienze di rimozione dell'H₂S più basse e non adeguate al grado di separazione che si vuole ottenere. In tali casi occorre utilizzare colonne di assorbimento più alte.

La figura 8 mostra l'influenza del diametro della colonna sul grado di assorbimento dell'H₂S. In particolare, per ciascun valore del diametro è stata specificata la portata utilizzata per poter rispettare la condizione di bagnamento della colonna; inoltre, al crescere del diametro (e della portata), si raggiunge una maggior rimozione dell'H₂S e, in alcuni casi, si ha l'assorbimento completo anche per un'altezza della colonna inferiore a 1 m.

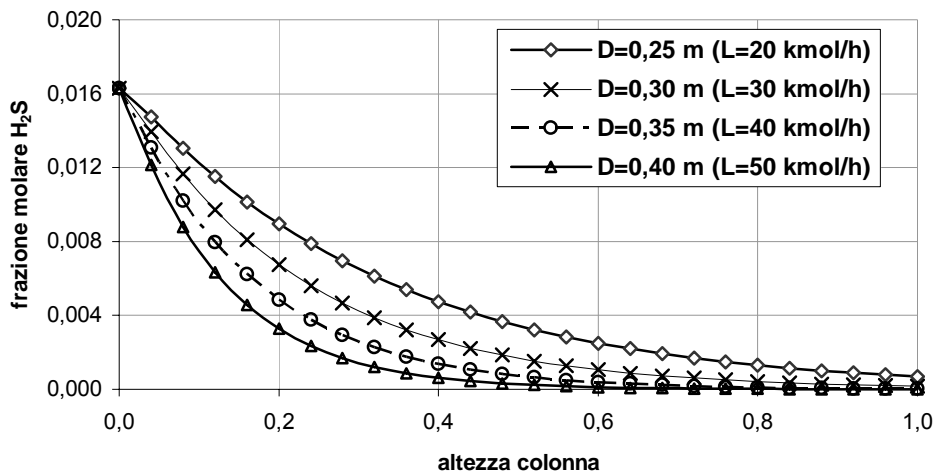


Figura 8: variazione della frazione molare di H₂S lungo l'altezza la colonna in funzione del diametro

Il modello consente di valutare anche il grado di assorbimento, da parte della soluzione solvente, degli altri composti non inerti presenti nel syngas: COS e CO₂. La figura 9 mostra, a titolo di esempio, la variazione del grado di rimozione di H₂S, COS e CO₂ lungo una colonna alta 1 m, del diametro di 0,3 m, riempita con anelli Raschig di 15,8 mm e con una portata di liquido pari a 35 kmol/h. In tali condizioni si raggiunge una pressoché completa rimozione dell'H₂S, ma l'assorbimento di COS e CO₂ nella soluzione acqua-ammina risulta piuttosto modesto (4% per il COS, 10% per la CO₂).

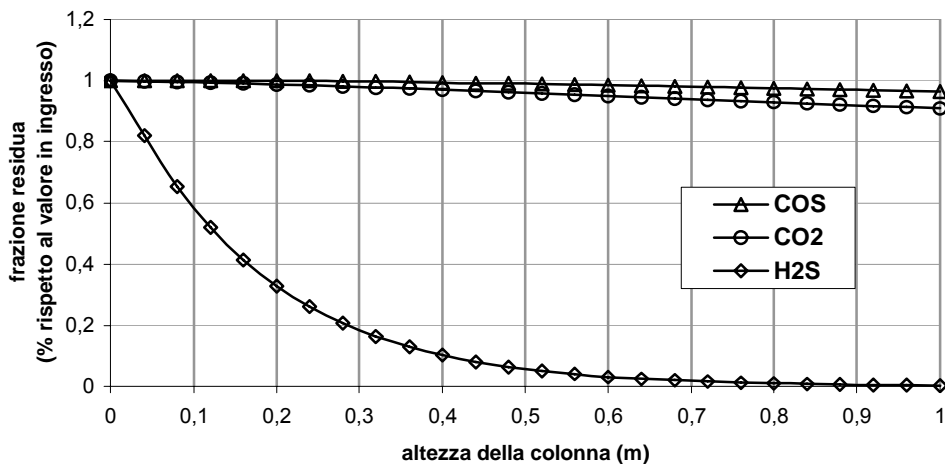


Figura 9: grado di assorbimento di H₂S, COS e CO₂ lungo la colonna

4. Il modello di desolforazione a caldo del syngas

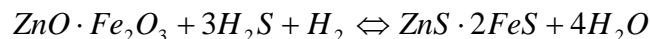
Nel presente paragrafo è descritto il modello di desolforazione a caldo del syngas e i principali risultati dell'analisi con esso effettuata.

4.1. Descrizione del modello di desolforazione a caldo

Il modello fisico

Le principali ipotesi che stanno alla base della formulazione del modello fisico del processo di assorbimento a caldo dell' H_2S riguardano la scelta del sorbente, la cinetica del processo, la tipologia di reattore e le condizioni operative del processo.

Il materiale sorbente considerato nella presente trattazione è a base di ferrite di zinco; l'assorbimento dell' H_2S , in tal caso, avviene secondo la reazione:



Si è supposto inoltre che il reattore sia di forma cilindrica, e che la sezione in cui avviene la reazione sia costituita da un letto fisso di particelle, anch'esse cilindriche, la cui dimensione caratteristica è stata assunta pari a circa 3 mm.

Per il reattore si assume valido il modello fluidodinamico di flusso a pistone, senza considerare quindi il contributo della dispersione radiale e longitudinale. Ciascun parametro fisico e di trasporto è stato perciò assunto costante in ciascuna sezione. Le perdite di carico nel letto sono state considerate trascurabili, ragion per cui la pressione totale risulta essere costante lungo tutto il reattore.

Inoltre, supponendo che il reagente gassoso entri nel reattore a una temperatura elevata (compresa fra 500 e 650 °C), costante nel tempo, e che il letto di solido si trovi inizialmente a temperatura ambiente, il modello considera il transitorio di temperatura durante la fase di avviamento. Inoltre, si è ipotizzato che il reattore scambi calore con l'ambiente esterno attraverso le

pareti laterali e che le temperature del solido e del gas circostante siano identiche.

Il modello matematico

Sotto le suddette ipotesi, il modello matematico si basa sulle equazioni di bilancio di entalpia e di materia per tutti i componenti reagenti presenti nella fase gassosa (H_2S , H_2 e H_2O). Un ulteriore bilancio di materia è stato considerato per i restanti componenti presenti nel gas di sintesi, raggruppati in un'unica fase non reagente, che è stata perciò chiamata "inerte". Si è ottenuto in questo modo un set di cinque equazioni differenziali ordinarie, delle quali si riportano di seguito quelle inerenti al bilancio di materia dell' H_2S e al bilancio entalpico.

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

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

con:

- \dot{N}_{H_2S} portata molare di H_2S [kmol/s];
- Z coordinata assiale del reattore [m];
- S sezione retta del letto fisso [m²];
- ρ_s densità di massa del sorbente [kg/m³];
- θ grado di vuoto;
- R_{H_2S} velocità specifica di adsorbimento [kmol_{H_{2S}}/kg_s·s];
- H portata termica [kJ/kmol];
- ΔH_r entalpia di reazione [kJ/kmol];
- R_R raggio esterno del reattore [m];
- U coefficiente di scambio termico globale [W/m²·K];
- T temperatura [K];
- T_e temperatura esterna [K];
- C_{ps} calore specifico a pressione costante [kJ/kg];

- t coordinata temporale [s].

Le equazioni di bilancio di massa e di energia sono accoppiate dal termine cinetico R_{H_2S} . La cinetica del processo reattivo globale sulla singola particella solida è descritta mediante il modello del nucleo non reagente. Il modello tiene conto, nella cinetica globale, soltanto dei due termini diffusivi:

- termine di diffusione all'interno della particella;
- termine di trasporto di materia nel film esterno alla particella.

L'importanza relativa del trasporto interno di massa aumenta man mano che il sorbente è consumato. In particolare, si può osservare che quando il raggio del nucleo interno non reagito raggiunge il 99-97% del raggio iniziale, il sistema opera in regime di trasporto di materia. Il contributo della reazione cinetica sulla resistenza globale può in prima approssimazione essere considerato trascurabile. Il termine cinetico R_{H_2S} rappresenta la velocità specifica di adsorbimento dell' H_2S e può essere espresso come :

$$\rho_s R_{H_2S} = -(Ka)_{ov} C_{H_2S}$$

dove:

- $(Ka)_{ov}$ costante cinetica globale sull'area media di scambio [m^3/s].

La succitata costante cinetica globale calcolata sull'area media di scambio, è ottenuta tramite l'integrazione dell'equazione di trasporto. È valida dunque la seguente espressione:

$$\frac{1}{(Ka)_{ov}} = \frac{1}{4\pi r_e^2 K_{ext}} + \frac{r_e - r_i}{D_{eff} 4\pi r_i r_e}$$

dove:

- r_e raggio iniziale della particella di sorbente [m];
- r_i raggio del cuore non reagito [m];

- K_{ext} costante globale di trasporto di materia in fase gas [m/s];
- D_{eff} diffusività efficace [m^2/s].

Il coefficiente di trasporto di massa esterno dell' H_2S K_{ext} , nel caso sistema a letto fisso, è calcolabile tramite le equazioni:

$$J_d = 0.91 Re^{-0.51} \psi \quad 0.01 \leq Re \leq 50$$

$$J_d = 0.61 Re^{-0.41} \psi \quad 50 \leq Re \leq 1000$$

dove:

$$Re = \frac{Gdp}{6\mu(1-\vartheta)}$$

$$J_d = \frac{Sh}{Re Sc^{0.33}}$$

$$Sh = \frac{K_{ext} dp}{D_r}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D}$$

Per ciò che concerne il valore del parametro di diffusività D_{eff} , esso dipende dalla porosità dello strato solido in cui avviene la diffusione. Questo strato è costituito dal solfuro prodotto dalla reazione di desolforazione del gas. La porosità misurabile in questo strato è in generale differente da quella misurabile nel reagente solido iniziale, in quanto i volumi molari di reagente e di prodotto sono differenti. Una relazione semplice tra questi due valori può essere ottenuta nell'ipotesi che la particella conservi inalterato il suo volume iniziale. In altre parole si ipotizza che il volume totale occupato dal prodotto (solido + vuoto) sia lo stesso occupato in precedenza dal reagente. Un semplice bilancio di materia eseguito sotto questa ipotesi permette di ottenere l'equazione:

$$\varepsilon_{prod.} = \varepsilon_{reag.} + (1 - \varepsilon_{reag.}) \left(1 - \frac{\tilde{V}_{prod.}}{\tilde{V}_{reag.}} \right) X$$

dove:

- e porosità;
- \tilde{V} volume molare (m³/kmole).

Nello specifico caso in esame la porosità del prodotto è inferiore a quella del reagente in quanto risulta che i volumi molari di solido reagente e prodotto poroso sono:

- solido reagente ZnO·Fe₂O₃: 60,08 cm³/mole;
- prodotto poroso ZnS·2FeS : 45,7 cm³/mole.

Il valore della diffusività effettiva D_{eff} dell'H₂S all'interno dello strato di solido che circonda la particella è stato calcolato utilizzando una combinazione delle due diffusività effettive, molecolare e di Knudsen, utilizzando la relazione:

$$\frac{1}{D_{\text{eff}}} = \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{S}}} + \frac{1}{D_{\text{k}}}$$

In particolare, la diffusività molecolare $D_{\text{H}_2\text{S}}$ è stata stimata mediante le classiche relazioni teoriche derivate dalla teoria cinetica della materia (Chapman-Enskog), assumendo che il sistema sia costituito da soli H₂S e N₂.

La diffusività di Knudsen D_{k} è stata stimata con la ben nota relazione riportata nella letteratura:

$$D_{\text{k}} = 9700 \text{re} \sqrt{\frac{T}{PM_{\text{H}_2\text{S}}}}$$

Il procedimento di calcolo

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

1. assegnazione dei profili di X, T e C al tempo zero per tutto il reattore;
2. assegnazione delle condizioni all'ingresso del reattore;
3. stima di $X_{i,j+1}$ col metodo di Eulero;
4. calcolo di $X_{i,j+1}$ col metodo di Eulero migliorato;
5. calcolo di $T_{i+1,j+1}$ col metodo di Eulero migliorato;
6. calcolo della concentrazione $C_{H_2S,i+1,j+1}$ e delle altre concentrazioni col metodo di Eulero migliorato;
7. iterazione del calcolo lungo tutto il reattore a partire dal punto 3;
8. iterazione del calcolo per l'intervallo temporale successivo a partire dal punto 2.

Tale procedimento è stato implementato in linguaggio Fortran.

4.2. Studio del processo di desolforazione a caldo

Nel presente paragrafo sono presentati due differenti studi. Il primo è un'analisi preliminare sul dimensionamento di un reattore di desolforazione a caldo utilizzando ferrite di zinco come sorbente, mentre il secondo è una valutazione delle prestazioni del processo di assorbimento a caldo dell' H_2S presente nella Piattaforma Pilota Sotacarbo.

Analisi preliminare del processo

I dati risultanti dal programma di calcolo sono stati rielaborati e graficati al fine di dare delle informazioni sul processo e una indicazione di massima per la progettazione di un reattore bench scale di desolforazione a caldo.

Nella figura 10 è riportato il profilo di concentrazione dell' H_2S (in termini di conversione) lungo l'asse del reattore, relativo a diversi tempi di

esposizione (curve di breakthrough). I profili sono stati ottenuti ipotizzando che la temperatura in ingresso sia pari a 550 °C.

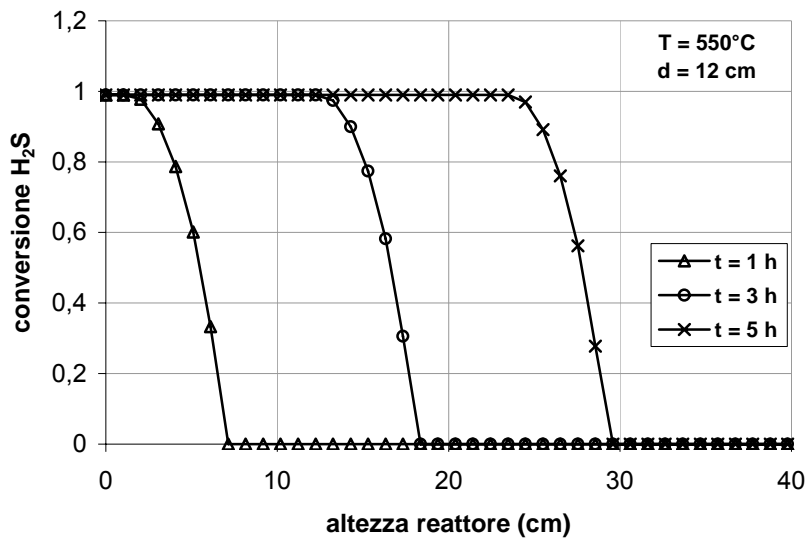


Figura 10: andamento della conversione dell'H₂S lungo il reattore

Nelle condizioni di progetto (diametro e altezza del letto) e operative (condizioni dell'alimentazione) ipotizzate in tal sede, il sistema può funzionare per non più di 6 ore prima che esso raggiunga la saturazione.

Nella figura 11 sono riportate, per tre diversi valori assunti per il diametro del reattore, le curve di breakthrough ottenute per due diversi tempi di contatto (1 ora e 3 ore).

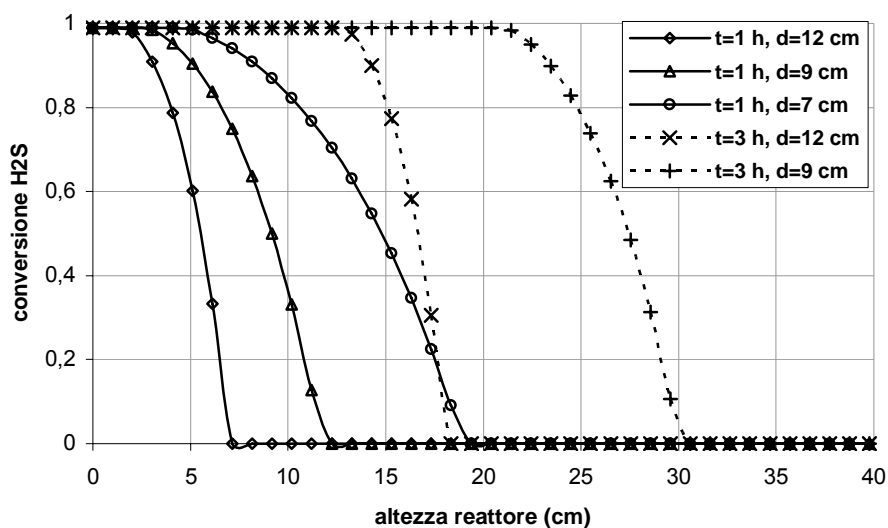


Figura 11: effetto del diametro del reattore sulla conversione dell'H₂S

Appare evidente che, al diminuire del diametro, a causa della maggiore velocità del gas, si ottengono curve meno pendenti. Tale andamento è da attribuirsi al fenomeno della dispersione dell'H₂S lungo l'asse. La minore pendenza delle curve ha inoltre la conseguenza di diminuire il grado di resa desolforante delle particelle del solido sorbente.

Analisi della sezione di desolforazione a caldo del syngas nella Piattaforma Pilota Sotacarbo

L'analisi di seguito riportata è una valutazione, effettuata mediante il modello di simulazione precedentemente descritto, delle prestazioni della sezione di desolforazione a caldo impiegata nella Piattaforma Pilota Sotacarbo. Tale sezione è costituita da un filtro convertitore, che opera la conversione catalitica del COS presente nel syngas in H₂S, e di due reattori di desolforazione. Le colonne di desolforazione sono disposte in configurazione Lead/Lag; la colonna messa in seconda posizione funge da guardia, evitando problemi ai sistemi posti a valle della desolforazione al momento del breakthrough point della prima colonna. Al verificarsi di ciò, il riempimento della prima colonna deve essere sostituito con sorbente fresco e la configurazione delle valvole dell'impianto deve essere opportunamente reimpostata per invertire il senso del flusso di syngas attraverso le colonne; in

tal modo la colonna che precedentemente era disposta in prima posizione, passa in seconda posizione. Con una tale disposizione, la guardia viene sempre eseguita dalla colonna con il materiale adsorbente più fresco e l'utilizzo complessivo del materiale adsorbente viene ottimizzato ad ogni ciclo.

Ogni colonna di adsorbimento, a letto fisso, possiede un riempimento dimensionato al fine di garantire una concentrazione finale di H_2S non superiore a 10 ppm (valore necessario per evitare l'avvelenamento dei catalizzatori utilizzati, a valle, dal processo di CO-shift).

Una immagine rappresentativa della sezione è presentata nella figura 12.

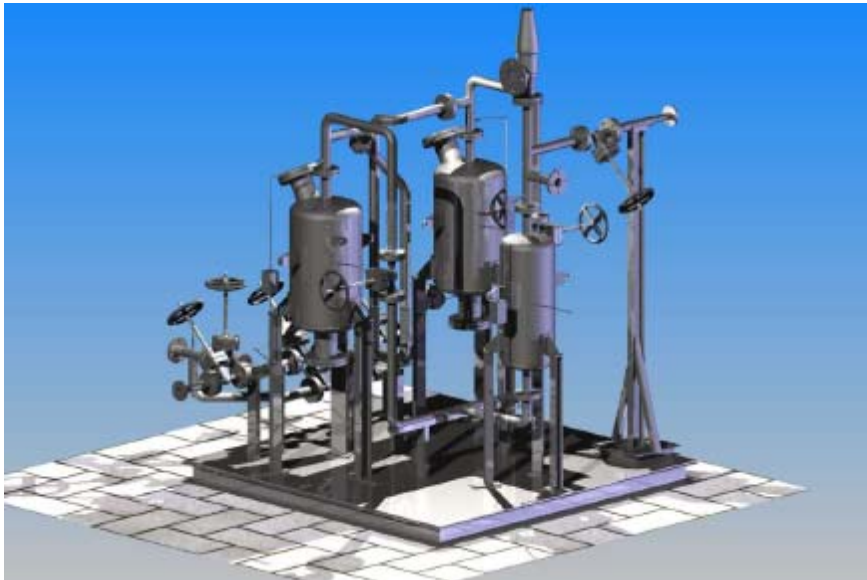


Figura 12: schema della sezione di desolforazione a caldo della Piattaforma Pilota Sotacarbo

Il sistema di desolforazione può operare a temperature comprese tra i 300 e 450°C, alla pressione di 1,4 bar assoluti. La massima temperatura operativa è limitata dalla resistenza dei materiali con cui sono costruiti i reattori.

Le caratteristiche principali costruttive e operative dei reattori sono riassunte nella tabella 4.

<i>Condizioni operative / dati meccanici</i>	
Temperatura operativa, Max/Norm/Min [°C]	450 / 375 / 300
Pressione operativa [bar assoluti]	1,40 / 1,30 / 1,20
Temperatura di progetto [°C]	500
Pressione di progetto [bar assoluti]	1,48
Diametro esterno [mm]	358
Spessore parete, min [mm]	0,5
Altezza [mm]	680
Riempimento	Sorbente a base di ossidi metallici
Volume sorbente [litri]	42
Diametro del letto [mm]	356
Altezza del letto [mm]	540
Frazione di vuoto	0,31

Tabella 4: condizioni costruttive e operative

I letti adsorbenti sono realizzati con un impaccamento di pellets commerciali di ossidi di zinco (Katalco 32-5) con diametro medio 3,7 mm e la rigenerazione del sorbente è condotta attualmente off-line per evitare problematiche operative.

Nella presente analisi si è poi supposto di alimentare il reattore con syngas prodotto da gassificazione di carbone ad alto tenore di zolfo (carbone Sulcis), avente composizione, temperatura e portata come da dati riportati nella tabella 5 seguente:

<i>Composizione del syngas da desolforare (frazioni molari)</i>	
CO	0,2653
CO ₂	0,0528
H ₂	0,1138
N ₂	0,4560
CH ₄	0,0589
H ₂ S	0,0163
COS	0,0009
H ₂ O	0,0303
Altri composti	0,0057
<i>Ingresso al reattore di desolforazione</i>	

Portata massica di syngas [kg/h]	20
Portata molare di syngas [kmol/h]	0,818
Temperatura di ingresso del syngas [°C]	550

Tabella 5: dati della corrente in ingresso al reattore di desolforazione

Le performance del reattore di desolforazione sono descritte in termini di curve di breakthrough. È stato ottenuto anche un profilo termico del syngas a differenti istanti del processo di adsorbimento.

La figura 13 mostra le curve di breakthrough ad una temperatura operativa di 375°C. Si può osservare l'avanzamento del fronte della reazione nel letto fisso. Il tipo di profilo ottenuto è lo stesso per tutte le curve relative a differenti istanti di desolforazione. All'inizio, la concentrazione di H₂S nel gas in uscita è bassa (meno di 1 ppm), a causa della bassa velocità spaziale e per l'assenza di dispersione spaziale. Dopo un determinato periodo, ha luogo il breakthrough e la concentrazione di H₂S aumenta e tende a raggiungere gli stessi valori di concentrazione posseduti dal gas in ingresso al reattore.

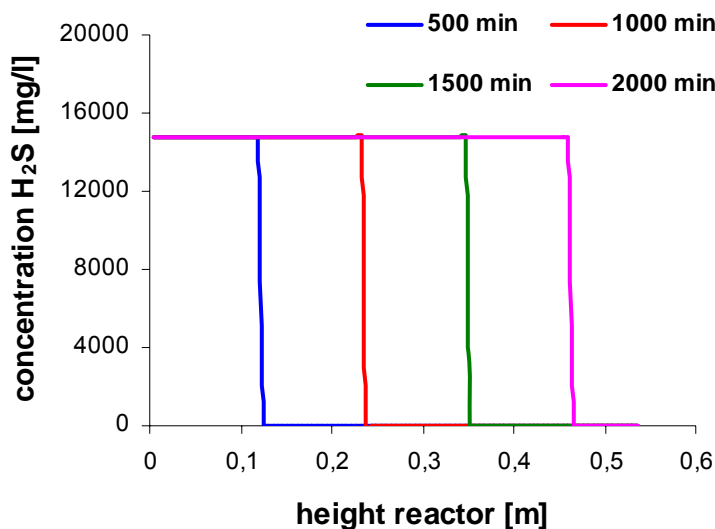


Figura 13: curve di breakthrough per la desolforazione del syngas a 375 °C

L'avanzamento del fronte di reazione è osservabile anche nei profili termici dei diagrammi mostrati nella figura 14, dove possono essere individuati i picchi di temperatura (hot spot) dovuti alla reazione.

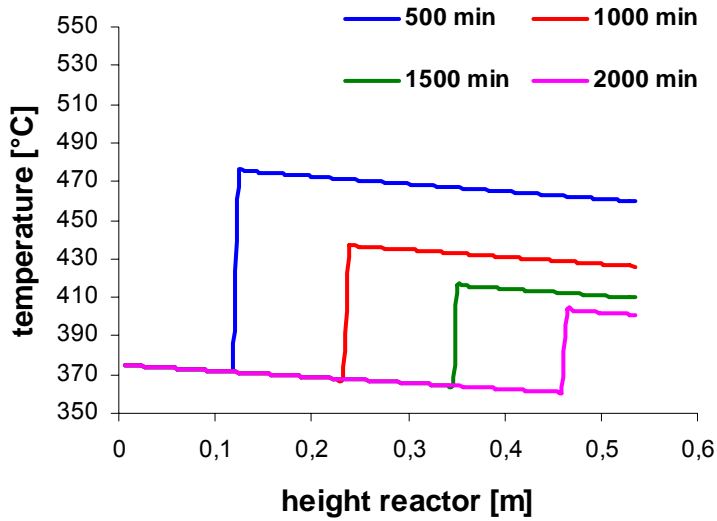


Figura 14: profilo termico per la desolforazione del syngas a 375 °C

Il tempo di breakthrough è riferito all'istante in cui la concentrazione di H_2S nella corrente in uscita raggiunge il valore di 10 ppm. In figura 15 si può vedere un test comparativo riguardante differenti condizioni termiche. Sulla base dei risultati avuti, le migliori performance di desolforazione sono previste per temperature operative intorno ai 450 °C.

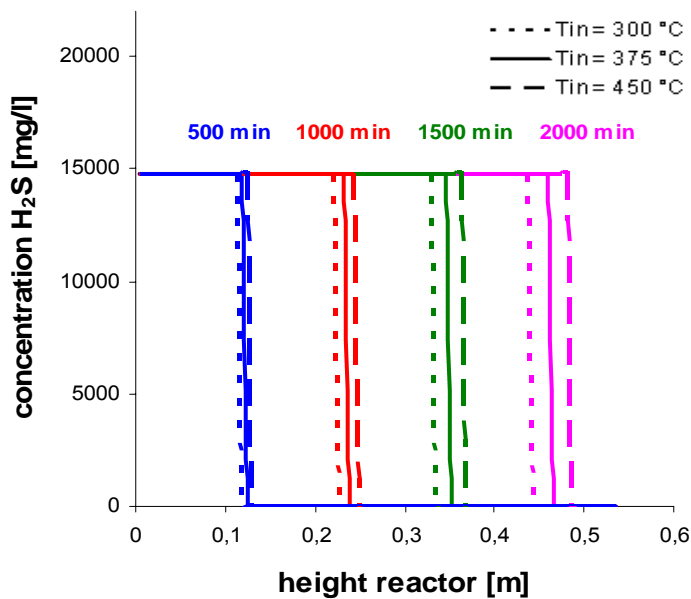


Figura 15: effetto della temperatura operativa

Il codice matematico, nella simulazione della sezione di desolfurazione a caldo della Piattaforma Pilota Sotacarbo, ha presentato alcune instabilità di calcolo, imputabili alla ipotesi di modello fluidodinamico plug-flow, che non rispecchia perfettamente l'apparecchiatura sperimentale (nella quale il diametro e l'altezza dei letti impaccati hanno lo stesso ordine di grandezza, mentre le assunzioni di plug-flow sono consistenti solo per bassi valori di diametro del letto fisso o per alti valori del rapporto tra altezza del letto fisso e diametro). Tali instabilità, ovviamente, non si riscontrano nell'applicazione del modello a processi di tipo industriale.

5. Il modello di CO-shift

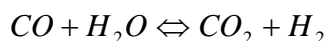
Per via delle particolari condizioni del processo di CO-shift, che può considerarsi, con ottima approssimazione, all'equilibrio termodinamico, l'analisi di tale processo è stata effettuata con l'ausilio di un modello semplificato, che comunque consente un calcolo abbastanza preciso delle prestazioni della sezione in oggetto.

5.1. Descrizione del modello di CO-shift

Il modello del processo di CO-shift utilizzato nel presente studio è basato sull'ipotesi di equilibrio termodinamico.

A monte di ciascun reattore di CO-shift, il syngas è miscelato con vapor d'acqua (le cui condizioni di pressione e temperatura sono considerate uguali a quelle del gas in ingresso), secondo il rapporto molare caratteristico vapore/CO, che viene impostato a priori. Dalle analisi effettuate, e da un confronto con altri modelli di simulazione, risulta che il valore ottimale di tale rapporto è di circa 2,5-3,0 (Pettinau et al., 2005).

Fatte tali premesse, le prestazioni di un reattore che opera la reazione esotermica ($\Delta H_R = 41,4$ MJ/kmol) di CO-shift



possono essere calcolate utilizzando un modello fluodinamico di tipo CSTR (continuous stirred tank reactor) adiabatico, con il syngas che fuoriesce dal reattore in condizioni di equilibrio chimico.

La costante di equilibrio per la reazione di water-gas shift può essere espressa, in funzione della temperatura di reazione T, mediante la seguente equazione (Amadeo e Laborde, 1995):

$$K_{eq}(T) = e^{\left(-4,33 + \frac{4577,8}{T}\right)}$$

In questo modo è possibile calcolare la composizione del syngas in uscita dal reattore sulla base delle condizioni operative, indipendentemente dalla geometria del reattore e dal catalizzatore utilizzato.

5.2. Studio del processo di CO-shift

Per quanto riguarda lo studio del processo di CO-shift, i risultati presentati nella presente trattazione sono riferiti a un processo in doppio stadio, costituito da due reattori refrigerati, operanti rispettivamente a 400 e 250 °C, alimentati da un syngas (6,15 kg/s) derivante dalla gassificazione con aria di una miscela di carboni ad alto e basso tenore di zolfo.

Nella figura 16 è riportato uno schema operativo semplificato del processo considerato, comprendente il reattore ad alta temperatura (HT-WGS, high temperature water gas shift), il refrigeratore del syngas e il reattore a bassa temperatura (LT-WGS, low temperature water gas shift).

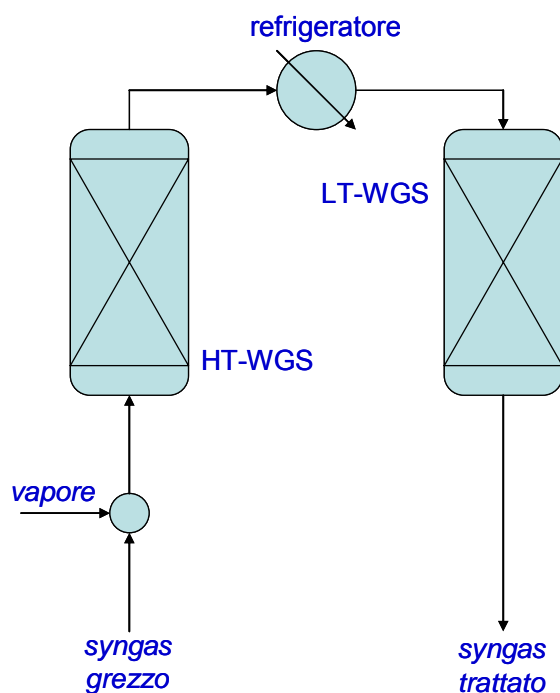


Figura 16: schema del processo di CO-shift

Per l'analisi è stato considerato un gas in ingresso composto da CO (16,6%), CO₂ (2,8%), H₂ (7,3%) e vapore (41,6%, derivante dall'immissione di

vapore di processo secondo un rapporto vapore/CO pari a 2,5), considerando inerti tutti gli altri composti presenti nel syngas.

Il processo consente una conversione del CO del 92,1% nel primo stadio, del 83,5% nel secondo stadio e una conversione globale del 98,7%, con una concentrazione residua di monossido di carbonio pari allo 0,2%.

La figura 17 mostra il risultato di un'analisi di sensitività effettuata al fine di valutare l'influenza, sulla concentrazione finale del gas, del rapporto vapore/CO in ingresso; in particolare è stata considerata una variazione molto ampia di tale rapporto, tra 0,5 e 4. All'aumentare di tale rapporto aumenta notevolmente la conversione del monossido di carbonio in idrogeno e CO₂, sebbene le concentrazioni di tali prodotti di reazione decrescano leggermente a causa della sempre maggiore diluizione del gas da parte del vapore che non reagisce.

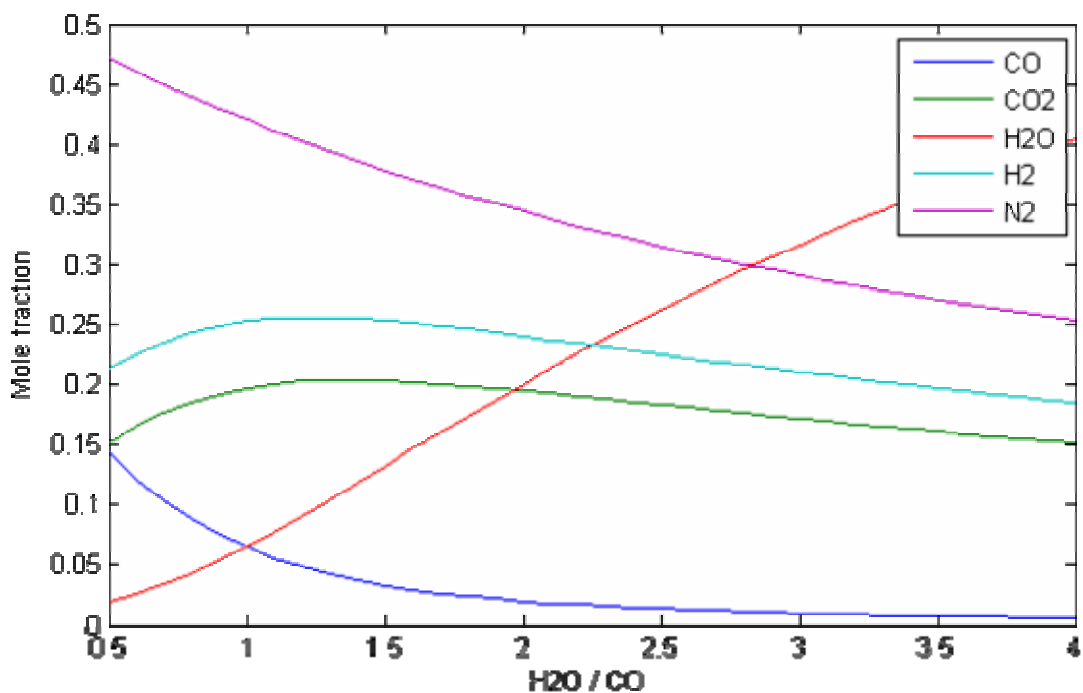


Figura 17: effetti del rapporto vapore/CO sulla composizione del syngas trattato

D'altra parte, la figura 18 mostra gli effetti, sempre sulla composizione finale del syngas, al variare della temperatura di esercizio del primo reattore, considerando una variazione tra 250 e 500 °C. Ovviamente l'aumento della

temperatura sposta l'equilibrio verso i reagenti, per cui limita la conversione. D'altra parte, operando a temperature troppo basse, si limita la cinetica di reazione (non considerata dal modello in questione).

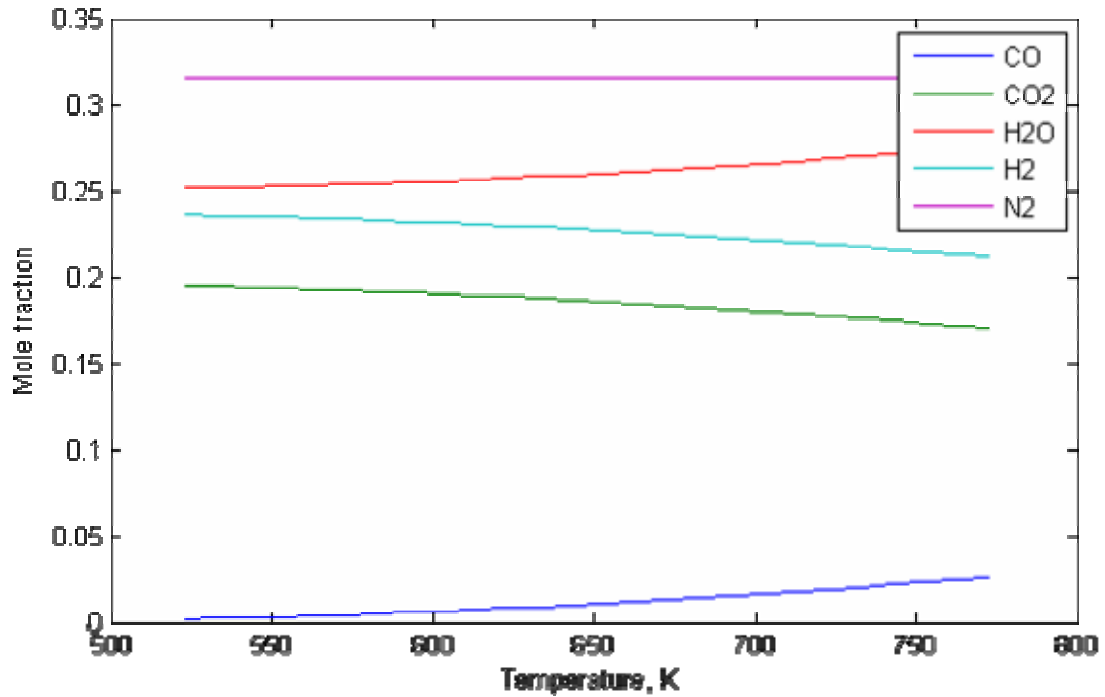


Figura 18: effetti della temperatura di reazione sulla composizione del syngas trattato

6. Il modello di assorbimento della CO₂

Di seguito è descritto il modello di assorbimento della CO₂ mediante solventi a base di monoetanolamina (MEA), insieme ai principali risultati dell'analisi con esso effettuata.

6.1. Descrizione del modello di assorbimento della CO₂

Il modello matematico del sistema di assorbimento della CO₂ è stato sviluppato considerando un reattore a bolle ed è basato sulla teoria dei due film (rappresentata in figura 19) per la descrizione del trasporto di massa sulla fase liquida. Tale teoria si basa sull'assunzione che la resistenza alla diffusione in fase liquida sia concentrata sull'interfaccia liquido/gas.

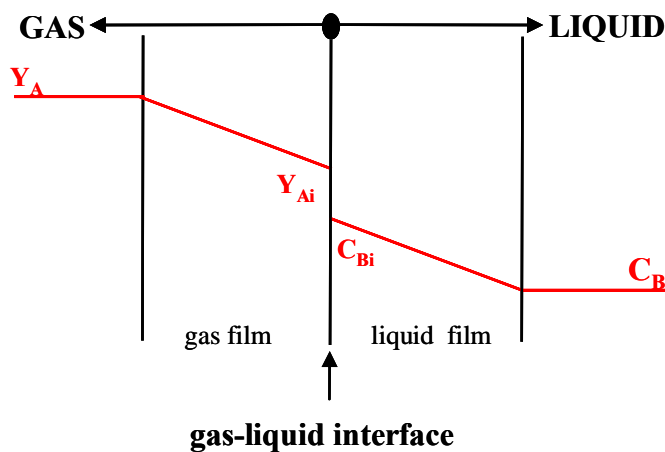


Figura 19: schema semplificato del trasporto di massa in fase liquida secondo la teoria dei due film

La resistenza totale ($1/K_g$) del trasporto di massa liquido/gas è stata assunta pari alla somma delle resistenze relative alle fasi gassosa e liquida (rispettivamente $1/k_g$ e H/k_l):

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l}$$

In tale equazione, H rappresenta la costante di Henry, definita come:

$$H = Y_i \cdot \frac{P}{X_i}$$

dove X_i and Y_i sono le frazioni molari della specie i -esima nelle fasi liquida e gassosa, rispettivamente, mentre P è la pressione del sistema. Nel presente modello la resistenza della fase gas è stata trascurata, essendo molto inferiore alla resistenza della fase liquida.

Il processo di assorbimento della CO_2 mediante una soluzione acquosa di monoetanolamina (MEA) può essere schematizzato come una successione di tre fasi elementari: diffusione del gas attraverso l'interfaccia gas/liquido; diffusione nel film liquido, reazione chimica. In particolare, le reazioni di assorbimento della CO_2 sono di tipo ionico; pertanto tale fenomeno risulta essere molto più veloce rispetto al concomitante fenomeno diffusivo.

Il modello matematico della sezione di assorbimento della CO_2 è basato sulle seguenti assunzioni principali (Cali et al., 2007):

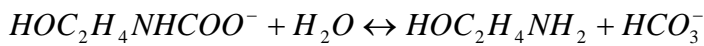
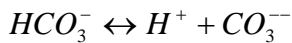
- il sistema è stato considerato a regime;
- la CO_2 è l'unica specie chimica assorbita dal processo (la concentrazione di H_2S in ingresso è inferiore a 10-15 ppm);
- le portate di liquido e gas sono costanti durante la fase di assorbimento;
- le proprietà fisiche (comprese temperatura e pressione operativa) sono state considerate costanti tra le sezioni di ingresso e uscita dell'assorbitore;
- si ipotizza un perfetto mescolamento tra le fasi liquida e gas, per cui le concentrazioni in corrispondenza della sezione di uscita sono uguali a quelle all'interno del reattore, secondo il modello CSTF (continuous stirred tank flow) (Schmidt, 2005);
- le condizioni di equilibrio chimico sono istantaneamente raggiunte;
- l'evaporazione dell'acqua è trascurata (essendo la temperatura operativa pari a 30-40 °C);

Il modello, implementato in Matlab, consente di determinare le principali prestazioni del processo e, in particolare, la composizione delle fasi liquida e

gas, i coefficienti di trasporto di materia senza reazioni chimiche e il fattore di innalzamento del processo, definito come il rapporto tra il flusso di materia in presenza di reazioni chimiche e il flusso di materia in assenza delle stesse (Dang e Rochelle, 2001).

Concentrazione delle specie in fase liquida

L'anidride carbonica in fase liquida reagisce con gli altri composti chimici e produce ioni secondari le seguenti reazioni (Jou et al., 1995):



Al fine di calcolare la concentrazione delle otto specie chimiche e ioniche (CO_2 , H^+ , $HOC_2H_4NHCOO^-$, $HOC_2H_4NH_3^+$, H_2O , HCO_3^- , H_2CO_3 , $HOC_2H_4NH_2$) considerate per la fase liquida, il modello considera un sistema di otto equazioni indipendenti. Le prime quattro equazioni definiscono le costanti di equilibrio sulla base dei coefficienti di attività (Jou et al., 1995):

$$K_1 = \frac{a_{HOC_2H_4NHCOO^-} \cdot a_{HOC_2H_4NH_3^+}}{a_{CO_2} \cdot (a_{HOC_2H_4NH_2})^2}$$

$$K_2 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2} \cdot a_{H_2O}}$$

$$K_3 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CO_3^{--}}}{a_{HCO_3^-}}$$

$$K_4 = \frac{a_{HOC_2H_4NH_2} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{HOC_2H_4NHCOO^-} \cdot a_{H_2O}}$$

Le costanti di equilibrio sono state tratte dalla letteratura scientifica (Fois, 2007; Jou et al., 1995). Inoltre, i coefficienti di attività γ_i delle specie in fase liquida sono stati determinati utilizzando l'equazione di Debye-Hückel (Harned e Owen, 1958):

$$-\ln \gamma_i = B \cdot z_i^2 \sqrt{F}$$

dove B è la costante di Debye-Hückel e, essendo z_i il segno dello ione (+ o -) e C_i la concentrazione della specie i-esima,

$$F = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \cdot C_i$$

Le rimanenti quattro equazioni del sistema sono la relazione di elettroneutralità



e i bilanci di massa relativi rispettivamente a monoetanolamina, acqua e CO₂:



X è la concentrazione C_{A0} dei composti assorbiti all'uscita del reattore; essendo la portata molare pressoché invariata tra ingresso e uscita, la concentrazione C_{A0} può essere calcolata mediante l'equazione (Fois, 2007):

$$\frac{G}{P} \cdot (p_{Ai} - p_{Ao}) = \frac{L}{C_{TOT}} (C_{Ao} - C_{Ai})$$

dove G e P sono la portata e la pressione della fase gas, p_{Ai} e p_{A0} le pressioni parziali dei composti assorbiti all'ingresso e all'uscita del reattore, C_{Ai} e C_{A0} la concentrazione globale dei composti assorbiti all'ingresso e all'uscita del reattore, L la portata della soluzione (in kmol/s) e C_{TOT} la concentrazione totale di soluzione.

Determinazione del fattore di innalzamento

Il coefficiente K_g di trasferimento di materia in fase gas è calcolato mediante il bilancio globale del reattore, espresso come:

$$K_g = \frac{G \cdot (y_i - y_o)}{a \cdot P \cdot V_l \cdot (y_o - y^*)}$$

in cui V_l è il volume del liquido all'interno del reattore, a è un coefficiente che indica la superficie totale dell'interfaccia liquido/gas e y_i , y_o e y^* sono rispettivamente le frazioni molari di CO_2 in fase gas all'ingresso, all'uscita e all'interfaccia liquido gas.

In particolare, la superficie totale dell'interfaccia liquido/gas (a, espresso in m^2/m^3) può essere calcolata mediante l'equazione seguente (Perry, 1997):

$$a = \frac{6 \cdot H_g}{d_b}$$

dove d_b (assunto pari a 0,5) è il diametro delle bolle, e H_g è l'hold up del gas; essendo P_s l'assorbimento delle pompe (in kW/m^3), v_s la velocità del gas all'ingresso del reattore, μ la viscosità e Λ , a, b e c parametri numerici ($\Lambda = 241$, $a = 0,46$, $b = 0,7$ e $c = 0,64$; Yosmida, 2001), H_g può essere calcolato come:

$$H_g = \Lambda \cdot P_s^a \cdot v_s^b \cdot \mu^c$$

Pertanto il fattore di innalzamento si può calcolare come il rapporto tra la portata con e senza reazione chimica o, in altre parole, come il rapporto tra i coefficienti di trasporto di materia con e senza reazione (Dang e Rochelle, 2001):

$$E = \frac{N_B}{N_B^0} \rightarrow E = \frac{k_l}{k_l^0}$$

In particolare, il coefficiente di trasporto con reazione chimica è dato dalla relazione:

$$k_0^l = 3 \cdot 10^{-10} \cdot G^{2.2} \cdot L^{1.5} \cdot 100^{0.5}$$

6.2. Studio del processo di assorbimento della CO₂

Per quanto riguarda lo studio del processo di assorbimento della CO₂, i risultati presentati nella presente trattazione sono riferiti ad un reattore a bolle in cui il gas gorgoglia in una soluzione assorbente di monoetanolamina (MEA) e acqua. La reazione avviene ad una temperatura di circa 30 °C, e il reattore è alimentato da un syngas (20 m³/h) derivante dalla gassificazione con aria di una miscela di carboni ad alto e basso tenore di zolfo.

Per l'analisi è stato considerato un gas in ingresso composto principalmente da CO (0,4%), CO₂ (50%), H₂ (33%). Il parametro finale calcolato dal modello è il fattore di innalzamento che rappresenta l'efficienza del processo con il reagente chimico rispetto a quella che si avrebbe in sua assenza. Esso è considerato dalla letteratura scientifica come una misura dell'efficienza del processo stesso. La figura 20 mostra l'analisi dell'andamento del fattore di innalzamento al variare della concentrazione di monoetanolamina a differenti temperature con una portata di soluzione sorbente fissata a 0,228 (m³/h). Come si nota tale fattore aumenta notevolmente al crescere della concentrazione della MEA e ciò dimostra che l'assorbimento dovuto alle reazioni chimiche è preponderante rispetto

all'assorbimento fisico; si vede inoltre che l'aumento della temperatura incide a favore di tale fattore.

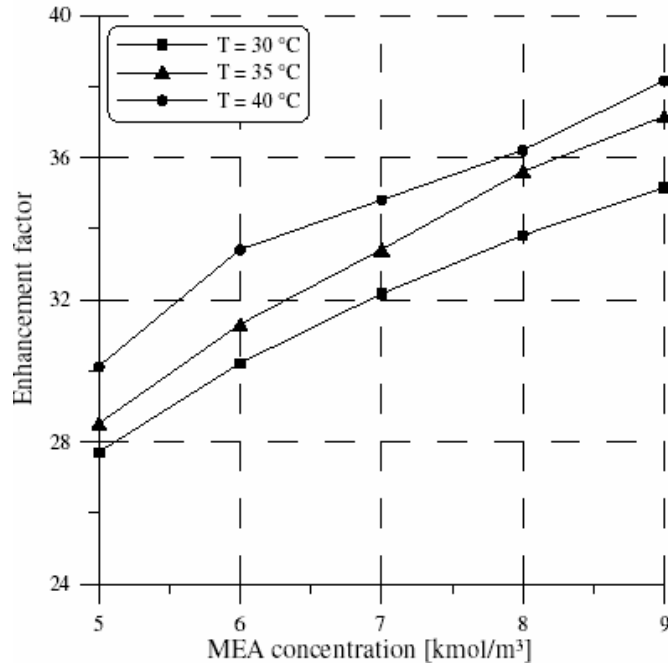


Figura 20: andamento del fattore di innalzamento al variare della concentrazione del solvente

Questo andamento è confermato anche dall'aumento dell'efficienza di abbattimento all'aumentare della concentrazione di MEA, come mostrato in figura 21.

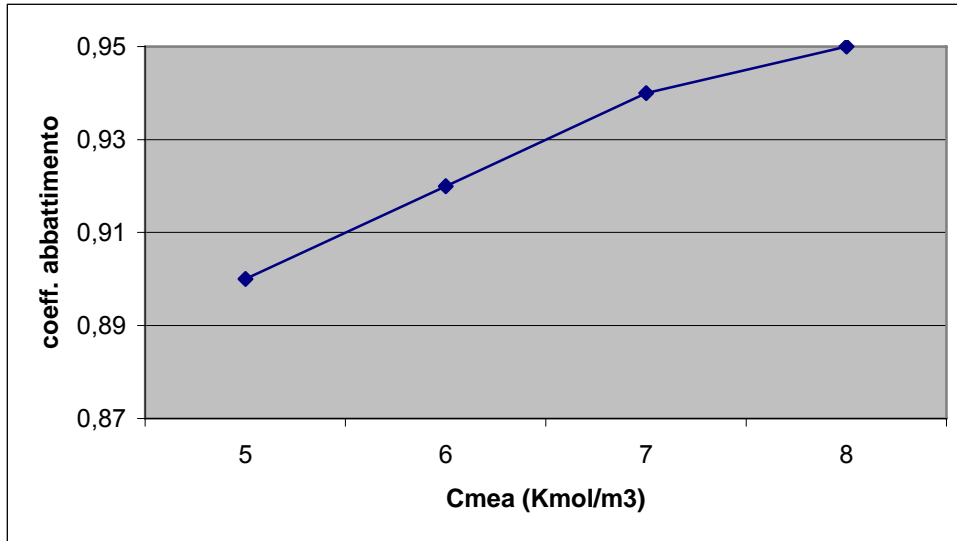


Figura 21: andamento dell'efficienza di assorbimento al variare della concentrazione del solvente

Una seconda analisi, i cui risultati sono riportati nella in figura 22, prende in considerazione la variazione del fattore di innalzamento rispetto al rapporto portata di liquido/portata di gas (L/G). Si noti ce all'aumentare della portata di liquido, mantenendo costante la portata di gas, il fattore di innalzamento diminuisce. Tale andamento è confermato anche dal modesto aumento dell'efficienza all'aumentare della portata di liquido (figura 23).

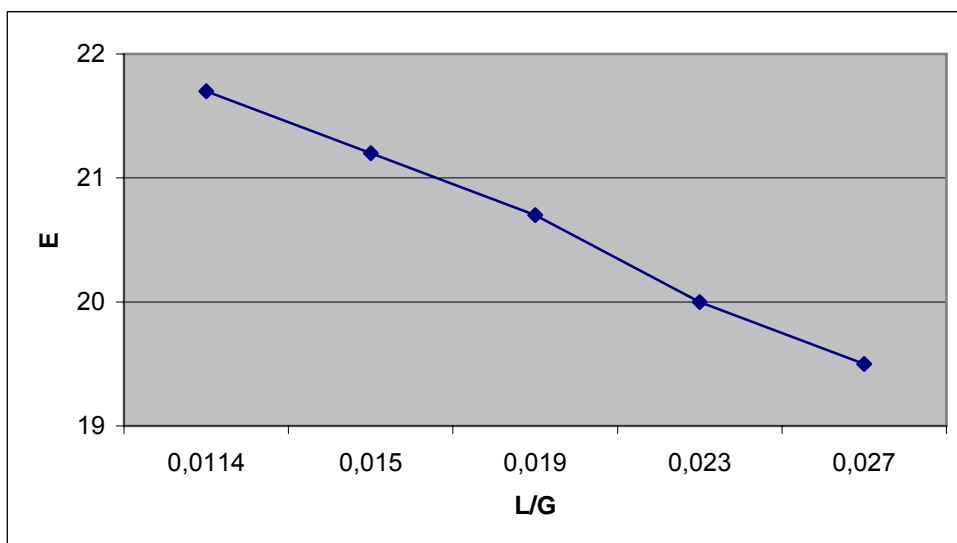


Figura 22: andamento del fattore di innalzamento al variare del rapporto L/G

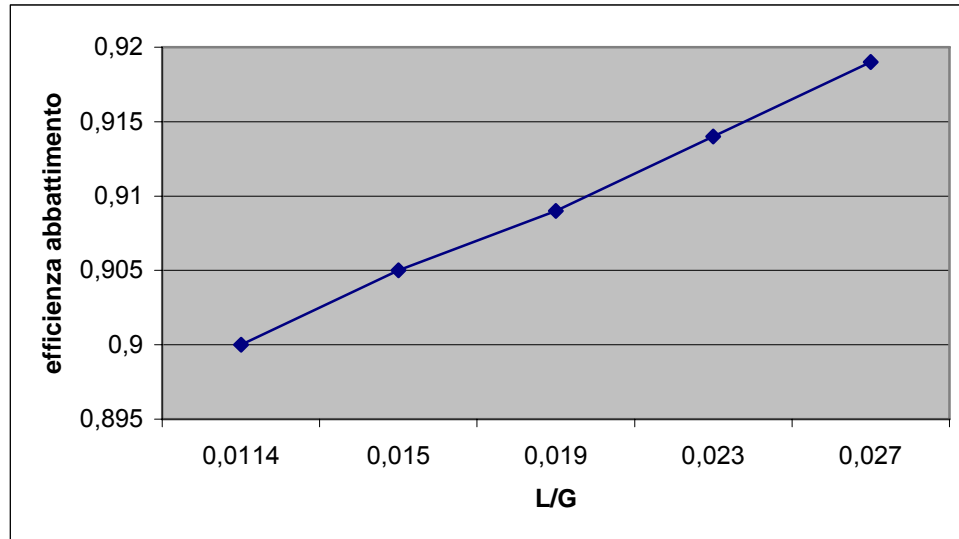


Figura 23: andamento dell'efficienza di assorbimento al variare del rapporto L/G

7. Valutazioni sul processo integrato

Nel presente paragrafo sono riportati i risultati delle valutazioni preliminari sul processo integrato, nelle due differenti configurazioni considerate:

- impianto con desolforazione a freddo del syngas;
- impianto con desolforazione a caldo del syngas.

Per tali configurazioni, e sulla base dei risultati ottenuti con i modelli di simulazione delle singole sezioni, è stata effettuata un'analisi complessiva del processo, considerando come riferimento un impianto dimostrativo di gassificazione e produzione di idrogeno della taglia di 50 MW_t, alimentato con una miscela composta per il 50% (in termini energetici, corrispondente al 54,34% in termini massici) da carbone Sulcis ad alto tenore di zolfo e per il restante 50% da carbone d'importazione a basso tenore di zolfo.

Per entrambe le suddette configurazioni, i parametri di gassificazione ipotizzati, la composizione del syngas e le prestazioni del reattore sono quelli riportati in tabella 6.

In entrambe le configurazioni considerate, il syngas viene inviato a uno scrubber ad umido, che ne abbassa la temperatura fino a circa 30 °C operando contestualmente la rimozione delle polveri, del tar e dell'HCl, fino a concentrazioni di pochi mg/Nm³.

A valle dello scrubber il syngas viene inviato al processo di desolforazione e, nello specifico:

- direttamente all'assorbitore dell'H₂S, nel caso della configurazione con desolforazione a freddo;
- agli scambiatori di calore rigenerativi (che precedono i reattori di assorbimento dell'H₂S), nel caso della configurazione con desolforazione a caldo.

<i>Parametri di gassificazione</i>	
Portata di combustibile [kg/h]	7950
PCI medio combustibile [MJ/kg]	22,64
Potenza termica input [MW]	50,0
Rapp. massico aria/carbone	2,09
Rapp. massico vapore/carbone	0,30
<i>Composizione syngas (% mol.)</i>	
CO	0,2389
CO ₂	0,0444
H ₂	0,1048
N ₂	0,4549
CH ₄	0,0099
H ₂ S	0,0081
COS	0,0008
Ar	0,0054
H ₂ O	0,1328
<i>Prestazioni del gassificatore</i>	
Portata syngas [Nm ³ /s]	7,62
Potere calorifico inferiore [MJ/kg]	6,419
Rendimento di gas freddo	91,22
Temperatura uscita syngas [°C]	400,0
Resa del gassificatore [Nm ³ /kg]	3,45

Tabella 6: parametri di gassificazione e prestazioni

7.1. Configurazione con desolforazione a freddo

Nel caso della configurazione impiantistica con desolforazione a freddo, il syngas proveniente dallo scrubber, alla temperatura di circa 50 °C, viene inviato direttamente all'assorbitore a freddo dell'H₂S. Tale componente opera a una temperatura di circa 30 °C (operando, tra l'altro, l'ulteriore raffreddamento del gas) e rimuove i composti dello zolfo presenti nel syngas fino a una concentrazione finale di 20 ppm, corrispondenti a una efficienza di rimozione del 99,75%. Per ottenere un tale risultato, è necessario un rapporto massimo solvente/gas circa pari a 7, a cui corrisponde una portata di solvente

di circa 50 kg/s. I composti solforati rilasciati nella fase di rigenerazione della soluzione solvente vengono successivamente inviati a un sistema Claus-SCOT convenzionale, che ne opera la neutralizzazione e il recupero dello zolfo.

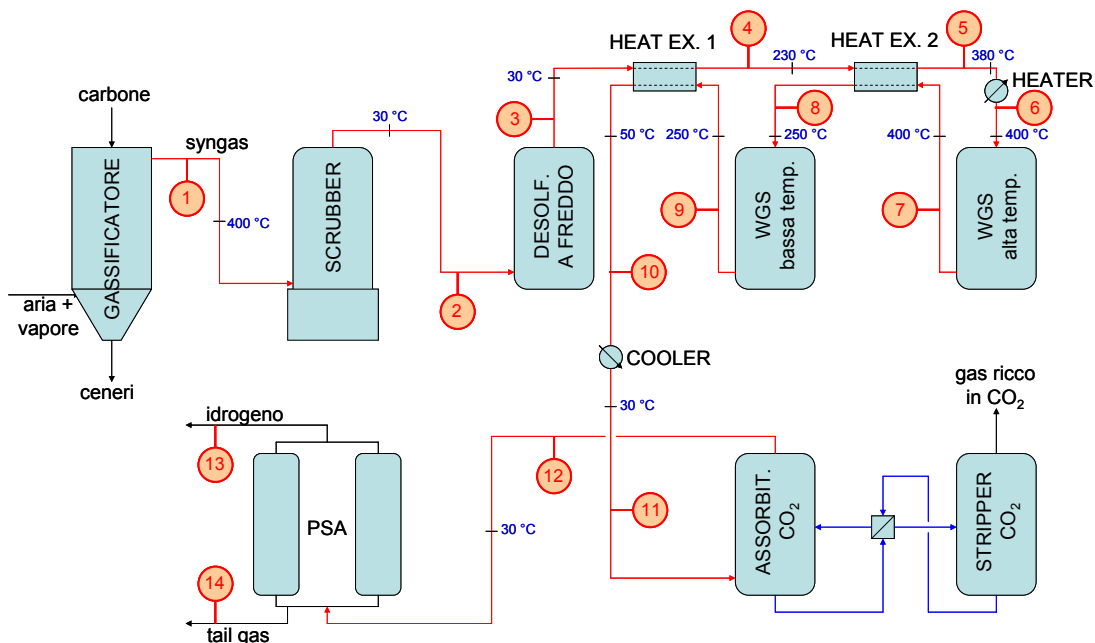


Figura 24: schema di processo della configurazione impiantistica con desolforazione a freddo

Dal momento che il syngas fuoriesce dal processo di desolforazione alla temperatura di circa 30 °C e che dev'essere riscaldato fino a circa 400 °C per essere inviato al processo di CO-shift, il sistema è dotato di due scambiatori di calore gas/gas che operano un recupero dell'energia termica del syngas uscente dai due stadi di shift. Per tali scambiatori è stato considerato un ΔT minimo di 20 °C; le curve di scambio termico sono riportate nelle figure 25 e 26. Il riscaldamento finale del syngas fino ai 400 °C necessari all'ingresso del primo stadio di CO-shift viene operato da un riscaldatore ausiliario a vapore.

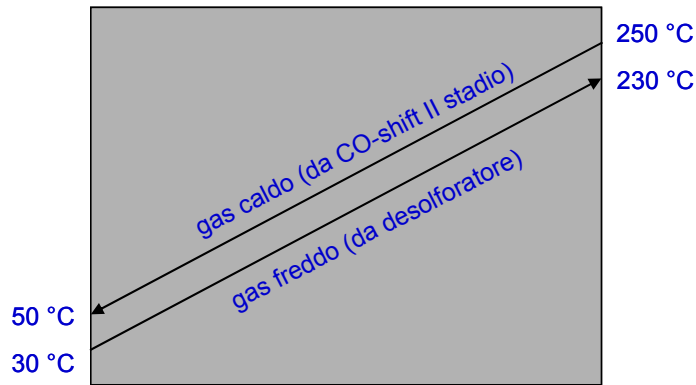


Figura 25: curve di scambio termico per lo scambiatore rigenerativo di bassa temperatura

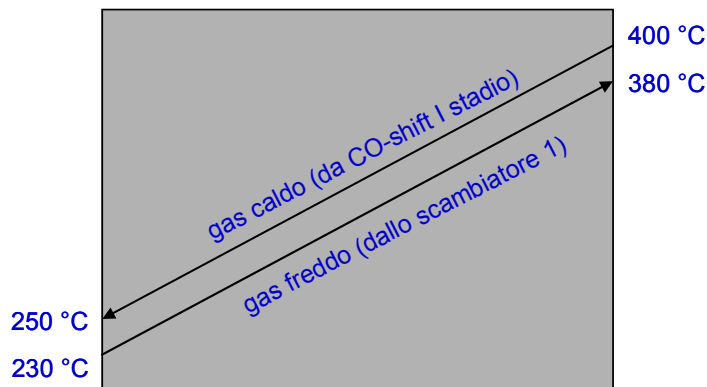


Figura 26: curve di scambio termico per lo scambiatore rigenerativo di alta temperatura

A monte del primo stadio di CO-shift, il syngas viene miscelato con vapor d'acqua, con un rapporto molare vapore/CO pari a 2,5 (corrispondente a una portata di vapore in ingresso di circa 2,7 kg/s). I reattori, entrambi refrigerati, operano a una temperatura costante di 400 e 250 °C, rispettivamente. Nello scambiatore rigenerativo di alta temperatura, parte del vapore non reagito condensa durante il raffreddamento del syngas, per cui non è necessaria, a monte del secondo stadio di CO-shift, una ulteriore immissione di vapore (il gas entra nel reattore in condizioni di saturazione). Nella tabella 7 sono riportate le caratteristiche del syngas a monte e a valle dei due stadi di CO-shift, oltre alle prestazioni del processo.

<i>Composizione syngas (% mol.)</i>			
	ingresso	uscita	uscita
	I stadio	I stadio	II stadio
CO	0,1649	0,0130	0,0020
CO ₂	0,0275	0,1793	0,1903
H ₂	0,0718	0,2236	0,2346
N ₂	0,3132	0,3132	0,3132
CH ₄	0,0068	0,0068	0,0068
H ₂ S	0,0000	0,0000	0,0000
COS	0,0000	0,0000	0,0000
Ar	0,0037	0,0037	0,0037
H ₂ O	0,4121	0,2603	0,2493
<i>Prestazioni del processo di CO-shift</i>			
Rapporto molare vapore/CO in ingresso			2,5
Efficienza di conversione nel I stadio			92,1%
Efficienza di conversione nel II stadio			83,5%
Efficienza di conversione complessiva del CO			98,7%
Potenza termica scambiata nel I stadio [MW]			35,9
Potenza termica scambiata nel refrigeratore [MW]			32,0
Potenza termica scambiata nel II stadio [MW]			2,7
Portata di syngas uscente dal II stadio [Nm ³ /h]			32221

Tabella 7: parametri di gassificazione e prestazioni

Il gas proveniente dal II stadio di CO-shift, dopo aver attraversato lo scambiatore rigenerativo di bassa temperatura, viene ulteriormente raffreddato fino a 30 °C mediante un refrigeratore ad acqua, per poi essere inviato ai processi di assorbimento dell'anidride carbonica.

In particolare, l'assorbitore opera una rimozione del 91% circa della CO₂ in ingresso; per tale operazione è necessaria una portata di solvente pari a circa 130 kg/h. La CO₂ rilasciata in fase di rigenerazione (3,02 kg/s) viene inviata al sistema di compressione, trasporto e confinamento.

Il syngas, pressoché privo di CO₂, proveniente dal processo di assorbimento della stessa, viene infine compresso e inviato al sistema PSA di

purificazione dell'idrogeno. Da tale processo fuoriescono due correnti: l'idrogeno depurato (circa 1010 kg/h, con una purezza del 96%) e il tail gas (composto principalmente da azoto), che viene inviato in torcia o che può essere utilizzato, insieme a un combustibile ausiliario, per alimentare un motore a combustione interna.

La tabella 8 riporta, per la configurazione impiantistica caratterizzata dal processo di desolforazione a freddo del syngas, le caratteristiche delle principali correnti della linea syngas.

CORRENTI	1	2	3	4	5	6	7
<i>Composizione syngas (frazioni molari)</i>							
CO	0,2389	0,2434	0,2676	0,2676	0,2676	0,2676	0,0130
CO ₂	0,0444	0,0452	0,0447	0,0447	0,0447	0,0447	0,1793
H ₂	0,1048	0,1068	0,1174	0,1174	0,1174	0,1174	0,2236
N ₂	0,4549	0,4636	0,5095	0,5095	0,5095	0,5095	0,3132
CH ₄	0,0099	0,0100	0,0110	0,0110	0,0110	0,0110	0,0068
H ₂ S	0,0081	0,0082	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
COS	0,0008	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0000
Ar	0,0054	0,0055	0,0060	0,0060	0,0060	0,0060	0,0037
H ₂ O	0,1328	0,1167	0,0432	0,0432	0,0432	0,0432	0,2603
<i>Proprietà del syngas</i>							
Portata massica [kg/s]	7,10	6,65	6,15	6,15	6,15	6,15	8,90
Portata volum. [Nm ³ /s]	7,62	6,07	5,53	5,53	5,53	5,53	8,95
Temperatura [°C]	400	50	30	230	380	400	400
Potere calorifico [MJ/kg]	6,42	6,43	4,65	4,65	4,65	4,65	2,93

CORRENTI	8	9	10	11	12	13	14
<i>Composizione syngas (% mol.)</i>							
CO	0,0130	0,0020	0,0026	0,0026	0,0033	0,0000	0,0056
CO ₂	0,1793	0,1903	0,2451	0,2451	0,0284	0,0000	0,0479
H ₂	0,2236	0,2346	0,3022	0,3022	0,3889	0,9591	0,0328
N ₂	0,3132	0,3132	0,4034	0,4034	0,5192	0,0404	0,8502
CH ₄	0,0068	0,0068	0,0087	0,0087	0,0113	0,0000	0,0190
H ₂ S	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
COS	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ar	0,0037	0,0037	0,0048	0,0048	0,0061	0,0005	0,0100
H ₂ O	0,2603	0,2493	0,0332	0,0332	0,0428	0,0000	0,0343
<i>Proprietà del syngas</i>							
Portata massica [kg/s]	8,90	8,90	7,30	7,30	4,28	0,28	3,91
Portata volum. [Nm ³ /s]	8,95	8,95	6,97	6,97	5,43	2,06	3,25
Temperatura [°C]	250	250	50	30	30	42	42
Potere calorifico [MJ/kg]	2,93	2,91	3,54	3,54	6,04	74,88	1,19

Tabella 8: bilanci materiali della linea syngas

7.2. Configurazione con desolforazione a caldo

Nel caso della configurazione impiantistica con desolforazione a caldo, il syngas proveniente dallo scrubber, alla temperatura di circa 50 °C, viene inviato al sistema di assorbimento a caldo dell'H₂S (preceduto dal reattore di idrolisi del COS (che, operando nelle stesse condizioni di temperatura e pressione della sezione di idrolisi, è stato omissso, per semplicità di rappresentazione, dalla figura 27).

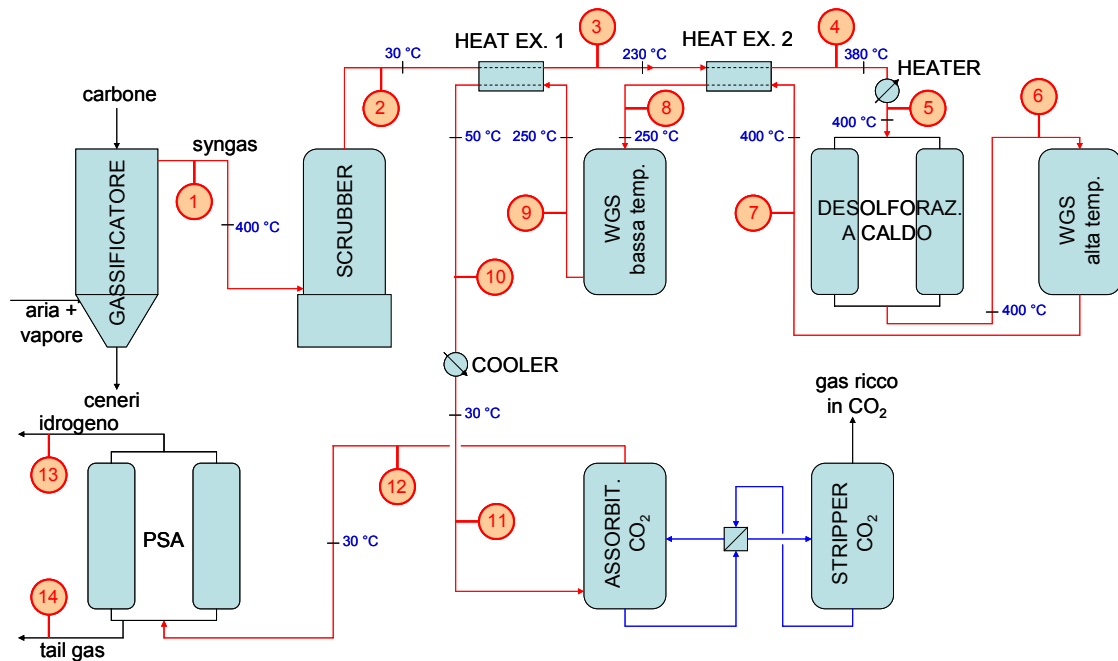


Figura 27: schema di processo della configurazione impiantistica con desolforazione a caldo

Dal momento che il syngas fuoriesce dallo scrubber alla temperatura di circa 50 °C e che dev'essere riscaldato fino a circa 400 °C per essere inviato al sistema di desolforazione a caldo e, successivamente, al processo di CO-shift, il sistema è dotato di due scambiatori di calore gas/gas che operano un recupero dell'energia termica del syngas uscente dai due stadi di shift. Per tali scambiatori è stato considerato un ΔT minimo di 20 °C; le curve di scambio termico sono analoghe a quelle dei due scambiatori ipotizzati per la configurazione impiantistica con desolforazione a freddo del syngas (figure 25 e 26). Il riscaldamento finale del syngas fino ai 400 °C necessari all'ingresso del processo di assorbimento dell' H_2S viene operato da un riscaldatore ausiliario a vapore.

Il sistema di desolforazione, nel suo complesso, rimuove i composti dello zolfo presenti nel syngas fino a una concentrazione finale di 10 ppm, corrispondenti a una efficienza di rimozione del 9,88%. I composti solforati rilasciati nella fase di rigenerazione del sorbente vengono successivamente inviati a un sistema Claus-SCOT convenzionale, che ne opera la neutralizzazione e il recupero dello zolfo.

A monte del primo stadio di CO-shift, il syngas viene miscelato con vapor d'acqua, con un rapporto molare vapore/CO pari a 2,5 (corrispondente a una portata di vapore in ingresso di 2,4 kg/s). I reattori, entrambi refrigerati, operano a una temperatura costante di 400 e 250 °C, rispettivamente. Nello scambiatore rigenerativo di alta temperatura, parte del vapore non reagito condensa durante il raffreddamento del syngas, per cui non è necessaria, a monte del secondo stadio di CO-shift, una ulteriore immissione di vapore (il gas entra nel reattore in condizioni di saturazione). Nella tabella 9 sono riportate le caratteristiche del syngas a monte e a valle dei due stadi di CO-shift, oltre alle prestazioni del processo.

<i>Composizione syngas (% mol.)</i>			
	ingresso	uscita	uscita
	I stadio	I stadio	II stadio
CO	0,1644	0,0131	0,0020
CO ₂	0,0305	0,1817	0,1928
H ₂	0,0716	0,2228	0,2339
N ₂	0,3123	0,3123	0,3123
CH ₄	0,0068	0,0068	0,0068
H ₂ S	0,0000	0,0000	0,0000
COS	0,0000	0,0000	0,0000
Ar	0,0037	0,0037	0,0037
H ₂ O	0,4109	0,2597	0,2485
<i>Prestazioni del processo di CO-shift</i>			
Rapporto molare vapore/CO in ingresso			2,5
Efficienza di conversione nel I stadio			92,0%
Efficienza di conversione nel II stadio			83,5%
Efficienza di conversione complessiva del CO			98,7%
Potenza termica scambiata nel I stadio [MW]			38,3
Potenza termica scambiata nel refrigeratore [MW]			34,2
Potenza termica scambiata nel II stadio [MW]			2,9
Portata di syngas uscente dal II stadio [Nm ³ /h]			32319

Tabella 9: parametri di gassificazione e prestazioni

Il gas proveniente dal II stadio di CO-shift, dopo aver attraversato lo scambiatore rigenerativo di bassa temperatura, viene ulteriormente raffreddato fino a 30 °C mediante un refrigeratore ad acqua, per poi essere inviato ai processi di assorbimento dell'anidride carbonica.

In particolare, l'assorbitore opera una rimozione del 91% circa della CO₂ in ingresso; per tale operazione è necessaria una portata di solvente pari a circa 130 kg/h. La CO₂ rilasciata in fase di rigenerazione (3,07 kg/s) viene inviata al sistema di compressione, trasporto e confinamento.

Il syngas, pressoché privo di CO₂, proveniente dal processo di assorbimento della stessa, viene infine compresso e inviato al sistema PSA di purificazione dell'idrogeno. Da tale processo fuoriescono due correnti: l'idrogeno depurato (circa 1010 kg/h, con una purezza del 96%) e il tail gas (composto principalmente da azoto), che viene inviato in torcia o che può essere utilizzato, insieme a un combustibile ausiliario, per alimentare un motore a combustione interna.

La tabella 10 riporta, per la configurazione impiantistica caratterizzata dal processo di desolfurazione a freddo del syngas, le caratteristiche delle principali correnti della linea syngas.

CORRENTI	1	2	3	4	5	6	7
<i>Composizione syngas (% mol.)</i>							
CO	0,2389	0,2434	0,2434	0,2434	0,2434	0,2461	0,0131
CO ₂	0,0444	0,0452	0,0452	0,0452	0,0452	0,0456	0,1817
H ₂	0,1048	0,1068	0,1068	0,1068	0,1068	0,1072	0,2228
N ₂	0,4549	0,4636	0,4636	0,4636	0,4636	0,4676	0,3123
CH ₄	0,0099	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0101	0,0068
H ₂ S	0,0081	0,0082	0,0082	0,0082	0,0082	0,0000	0,0000
COS	0,0008	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0000	0,0000
Ar	0,0054	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0037
H ₂ O	0,1328	0,1167	0,1167	0,1167	0,1167	0,1178	0,2597
<i>Proprietà del syngas</i>							
Portata massica [kg/s]	7,10	6,65	6,65	6,65	6,65	6,57	8,95
Portata volum. [Nm ³ /s]	7,62	6,07	6,07	6,07	6,07	6,02	8,98
Temperatura [°C]	400	50	230	380	400	400	400
Potere calorifico [MJ/kg]	6,42	6,43	6,43	6,43	6,43	4,35	2,91

CORRENTI	8	9	10	11	12	13	14
<i>Composizione syngas (% mol.)</i>							
CO	0,0131	0,0020	0,0026	0,0026	0,0034	0,0000	0,0057
CO ₂	0,1817	0,1928	0,2480	0,2480	0,0288	0,0000	0,0487
H ₂	0,2228	0,2339	0,3009	0,3009	0,3887	0,9591	0,0328
N ₂	0,3123	0,3123	0,4017	0,4017	0,5189	0,0404	0,8496
CH ₄	0,0068	0,0068	0,0087	0,0087	0,0112	0,0000	0,0190
H ₂ S	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
COS	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ar	0,0037	0,0037	0,0047	0,0047	0,0061	0,0005	0,0100
H ₂ O	0,2597	0,2485	0,0332	0,0332	0,0429	0,0000	0,0343
<i>Proprietà del syngas</i>							
Portata massica [kg/s]	8,95	8,95	7,36	7,36	4,29	0,28	3,91
Portata volum. [Nm ³ /s]	8,98	8,98	6,99	6,99	5,43	2,06	3,25
Temperatura [°C]	250	250	50	30	30	42	42
Potere calorifico [MJ/kg]	2,91	2,89	3,52	3,52	6,03	74,88	1,19

Tabella 10: bilanci materiali della linea syngas

8. Possibili attività di R&S per la fase successiva

Le valutazioni qui presentate, di carattere preliminare, presentano numerose e interessanti linee di sviluppo, con particolare riguardo a:

- integrazione dei modelli di simulazione per renderli adattabili a un trattamento del syngas in pressione;
- ampliamento dello studio con l'esame di processi di gassificazione in pressione e utilizzanti ossigeno (anziché aria) come agente ossidante (particolarmente interessanti, per le loro applicazioni industriali, appaiono i processi di gassificazione in letto trascinato con alimentazione a secco e a slurry);
- analisi economica di un impianto di taglia commerciale (ad esempio 350-700 MW) con e senza sistema di separazione e confinamento dell'anidride carbonica;
- sviluppo di modelli generali per la valutazione delle prestazioni dei processi di produzione di energia elettrica dall'idrogeno prodotto;
- studio delle prestazioni del processo complessivo comprendente i sistemi di generazione distribuita di energia elettrica alimentati con l'idrogeno prodotto dall'impianto;
- studio delle integrazioni e modifiche necessarie per la produzione di idrogeno di purezza tale da consentirne l'impiego in celle a combustibile;
- LCA (life cycle analysis) dell'impianto integrato complessivo;
- analisi del costo di produzione dell'idrogeno da impianti come quelli considerati e del costo dell'energia elettrica da microgenerazione distribuita;
- panoramica sui solventi, sui sorbenti e sui catalizzatori utilizzabili nel processo di trattamento del syngas (con riferimento alle varie configurazioni impiantistiche), con individuazione delle prestazioni di ciascuno;
- implementazione dei modelli di simulazione di desolfurazione a freddo e a caldo e di assorbimento della CO₂ per considerarne, in maniera più dettagliata, la fase di rigenerazione;

- studio di altri sistemi (prime tra tutti le membrane) per la purificazione dell'idrogeno;
- studio delle possibili integrazioni e dei recuperi energetici necessari all'ottimizzazione del processo e al miglioramento dell'efficienza.

9. Riferimenti bibliografici

- N. Amadeo, M. Laborde (1995)**, "Hydrogen production from the low temperature water-gas shift reaction over several alkaline activation and water gas shift catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 20(12), 949-956, 1995
- C. Amorino, A. Pettinau, F. Larceri (2007)**, "The Sotacarbo coal gasification pilot plant for hydrogen production and CO₂ removal", proceedings of the 24th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg (South Africa), September 10-14, 2007
- G. Cali, M. Caboni, A. Orsini, A. Pettinau (2007)**, "Simulation of a CO₂ absorption process in a laboratory-scale coal-to-hydrogen plant", proceedings of the World Hydrogen Technologies Convention 2007, Montecatini Terme (Italy), 4-7 November 2007
- H. Dang, G. T. Rochelle (2001)**, "CO₂ Absorption rate and solubility in monoethanolamine/piperazine/water", proceedings of the First National Conference on Carbon Sequestration, Washington DC (U.S.A.), May 14-17, 2001
- E. Fois (2007)**, "Assorbimento di anidride solforosa in reattore a gorgogliamento con sospensioni di fango rosso Bayer", Ph.D. thesis, University of Cagliari, Department of Chemical Engineering, 2007
- H. S. Harned, B. B. Owen (1958)**, "The physical chemistry of electrolytic solutions", Reinold, New York, 1958
- H. Hederer (1990)**, "Dry sulphur removal for combined cycles coal gasification", Battelle report No. 89FGC-1, Battelle Columbus Laboratories, Columbus, Ohio, 1990.
- H. Hikita, S. Asai, H. Ishikawa, M. Honda (1997)**, "The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method", *The Chemical Engineering Journal*, vol. 13, 1997, p. 7-12.
- F. Y. Jou, A. E. Mather, F. D. Otto (1995)**, "The solubility of CO₂ in a 30% percent monoethanolamine solution", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 73, February 1995
- G. Q. Miller, J. Stöcker (1999)**, "Selection of a Hydrogen Separation Process", gennaio 1999
- S. C. Mitchell (1998)**, "Hot gas cleanup of sulphur, nitrogen, minor and trace elements", IEA Coal Research, the Clean Coal Centre, CCC/12, 1998
- A. Orsini, A. Pettinau, C. Amorino, G. Mura (2005)**, "Analisi modellistica dei processi di desolforazione a freddo e a caldo in un impianto sperimentale per la produzione di idrogeno da carbone Sulcis", atti del 60° Congresso Nazionale ATI, Roma, 12-16 settembre 2005
- M. A. Pacheco, G. T. Rochelle (1998)**, "Rate-based modeling of reactive absorption of CO₂ and H₂S into aqueous methyldiethanolamine", *Industrial Engineering Chemical Research*, 37, 4107-4117, 1998

- F. Pani, A. Gaunand, D. Richon, R. Cadours, C. Bouallou (1997)**, "Absorption of H₂S by an aqueous methyldiethanolamine solution at 296 and 343 K", Journal of Chemical Engineering Data, vol. 42, 1997, p. 865-870
- I. Pasquon, Guerrieri (1993)**, "Principi della chimica industriale - Vol. III - Metodi di separazione e di purificazione e loro applicazione all'industria chimica e petrolifera", 1993
- R. H. Perry (1997)**, "Perry's chemical engineering handbook – seventh edition", McGraw-Hill, 1997
- A. Pettinau, A. Orsini, C. Amorino, D. Cocco (2005)**, "Sotacarbo R&D project for hydrogen production from coal and CO₂ removal", proceedings of the 22nd Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh (Pennsylvania, U.S.A.), September 12-15, 2005
- M. L. Posey, K. G. Tapperson, G. T. Rochelle (1996)**, "A simple model for prediction of acid gas solubilities in alkanolamines", Gas Separation & Purification, 10 (3), 181-186, 1996
- G. Raggio, A. Pettinau, A. Orsini, M. Fadda, D. Cocco, P. Deiana, M.L. Pelizza, M. Marengo (2005 a)**, "Coal gasification pilot plant for hydrogen production. Part A: coal gasification and syngas desulphurization", proceedings of the second International Conference on Clean Coal Technologies for Our Future, Castiadas (Italy), May 10-12, 2005
- G. Raggio, A. Pettinau, A. Orsini, M. Fadda, D. Cocco, P. Deiana, M.L. Pelizza, M. Marengo (2005 b)**, "Coal gasification pilot plant for hydrogen production. Part B: syngas conversion and hydrogen separation", proceedings of the second International Conference on Clean Coal Technologies for Our Future, Castiadas (Italy), May 10-12, 2005
- L. P. Schmidt (2005)**, "The engineering of chemical reactions – second edition", Oxford University Press, 2005
- J. Stöcker, M. Whysall, G.Q. Miller (1998)**, "30 Years of PSA Technology for Hydrogen Purification", luglio 1998
- K. Thambimuthu (1993)**, "Gas cleaning for advanced coal-based power generation", IEA Coal Research, IEACR/53, 1993
- M. Yosmida (2001)**, "Flow and mass transfer in aerated viscous Newtonian liquids in a unbaffled agitated vessel having alternating forward-reverse rotating impellers", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, n. 76, 2001