



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

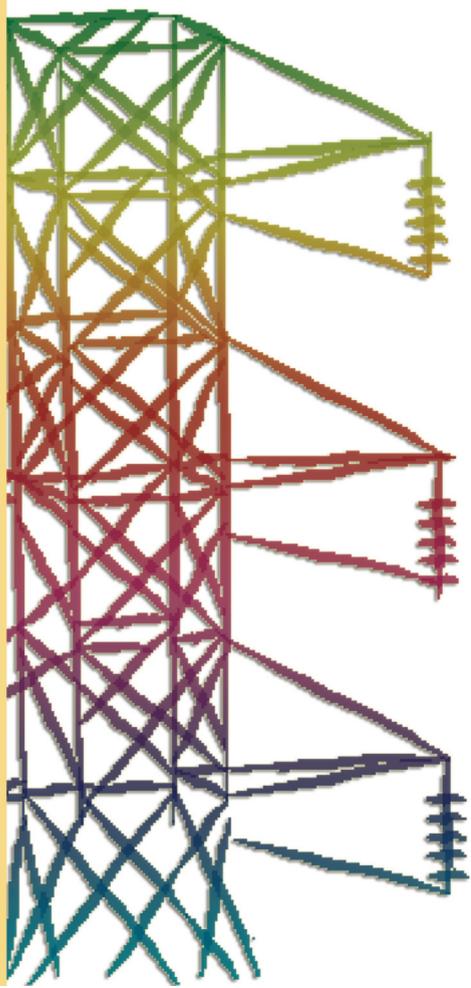


*Ministero dello Sviluppo Economico*

## **RICERCA SISTEMA ELETTRICO**

---

### **Modelli di calcolo di un processo per l'arricchimento dell'idrogeno nel syngas**





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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Modelli di calcolo di un processo per l'arricchimento dell'idrogeno  
nel syngas

MODELLI DI CALCOLO DI UN PROCESSO PER L'ARRICCHIMENTO DELL'IDROGENO NEL  
SYNGAS

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

*Contatto di ricerca tra ENEA e SOTACARBO per studi teorici di modelli per processi innovativi di arricchimento dell'idrogeno nel syngas e di desolforazione del syngas a caldo*

## *Rapporto tecnico*

# **Modelli di calcolo di un processo per l'arricchimento dell'idrogeno nel syngas**

## Sommario

Premessa.....	3
1. Introduzione .....	4
2. Il modello di desolforazione a freddo del syngas .....	5
2.1. <i>Descrizione del modello di desolforazione a freddo</i> .....	5
3. Il modello di desolforazione a caldo del syngas .....	9
3.1. <i>Descrizione del modello di desolforazione a caldo</i> .....	9
4. Il modello di CO-shift .....	14
4.1. <i>Descrizione del modello di CO-shift</i> .....	15
5. Il modello di assorbimento della CO <sub>2</sub> .....	16
5.1. <i>Descrizione del modello di assorbimento della CO<sub>2</sub></i> .....	16
6. Prove sperimentali.....	22
6.1 <i>Desolforazione a freddo</i> .....	23
6.2 <i>Desolforazione a caldo</i> .....	25
6.3 <i>CO-shift</i> .....	27
6.3 <i>Assorbimento CO<sub>2</sub></i> .....	28

## **Premessa**

Il presente rapporto è stato sviluppato a fronte dell'ordine ENEA emesso in data 9/06/2008, prot. n° ENEA/2008/34233/API-UGB, e del relativo allegato tecnico per l'attività di ricerca dal titolo "Studio di processi per l'arricchimento dell'idrogeno nel syngas e di desolforazione del syngas a caldo" e segue il rapporto già inviati in data 1/07/2008: "Studio di processi per l'arricchimento dell'idrogeno nel syngas e Modellistica di sistema".

Il presente rapporto contiene la descrizione dei modelli di simulazione utilizzati per le varie sezioni dell'impianto, un cenno sulla loro implementazione e un loro confronto, per quanto possibile, con i dati sperimentali ottenuti durante le prove condotte nella Piattaforma Pilota Sotacarbo. Il confronto ha riguardato in particolare i bilanci teorici e quelli derivanti dalle attività in impianto.

## 1. Introduzione

Il presente studio ha riguardato 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.

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 H<sub>2</sub>S e COS), l'arricchimento in idrogeno, la separazione dell'anidride carbonica e la separazione e purificazione dello stesso.

In particolare, i modelli di simulazione riguardano i seguenti sistemi impiantistici:

- desolforazione del syngas mediante processi di assorbimento a freddo con solventi chimici (principalmente a base di metildietanolammina);
- desolforazione del syngas mediante processi di assorbimento a caldo mediante ossidi metallici (in particolare ossidi di zinco);
- CO-shift mediante reattori catalitici;
- separazione della CO<sub>2</sub> mediante assorbimento su solventi a base di monoetanolammina.

Per ciascuno dei suddetti modelli è presentata una descrizione generale e un cenno sulla loro implementazione nonché un confronto tra i bilanci teorici e quelli derivanti dalle attività in impianto condotte presso la Piattaforma Pilota Sotacarbo.

## 2. 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. Del modello si riprende la descrizione presentata nel precedente documento “Studio dei processi per l’arricchimento dell’idrogeno nel syngas” e si riporta l’implementazione in ambiente Fortran.

### 2.1. Descrizione del modello di desolforazione a freddo

Il modello del processo di assorbimento a freddo dell’H<sub>2</sub>S utilizza la schematizzazione dell’impianto riportata in figura 1. 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.

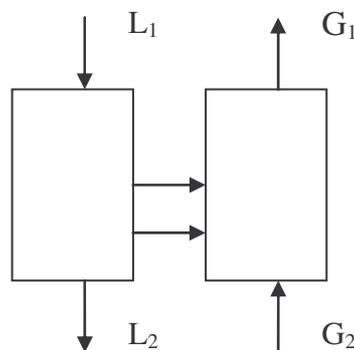


Figura 1: schematizzazione del processo di assorbimento

Il modello considera i cinque composti che prendono parte al processo di assorbimento (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, COS, H<sub>2</sub>O, e l’ammina) mentre considera inerti tutti gli altri composti.

#### Il modello fisico

Il modello considerato é 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 é 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 é costante lungo tutta la colonna;
- la colonna é adiabatica;
- il trasporto di materia avviene attraverso la superficie di contatto liquido/gas ed é 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' $H_2S$ ;
- 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 é 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:

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dz} &= \sum_{i=1}^c \frac{d(Gy)_i}{dz} \\ \frac{dL}{dz} &= \sum_{i=1}^c \frac{d(Lx)_i}{dz} \end{aligned}$$

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

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

### 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 é 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 é il seguente.

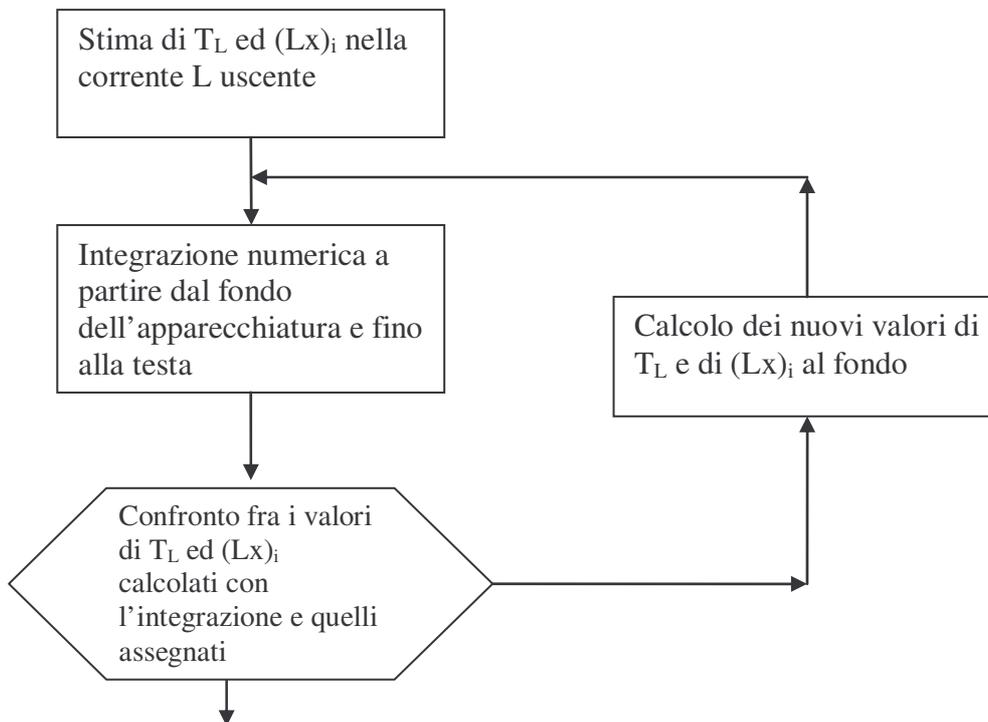


Figura 2: diagramma logico di risoluzione del modello

### 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. Il modello di desolforazione a caldo del syngas**

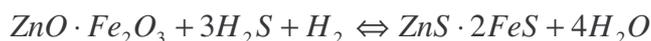
Nel presente paragrafo è ripresa la descrizione del modello di desolforazione a caldo del syngas presentata nel precedente documento “Studio dei processi per l'arricchimento dell'idrogeno nel syngas” e si riporta un confronto con i risultati sperimentali e l'implementazione in ambiente Fortran.

#### **3.1. 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<sub>2</sub>S 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<sub>2</sub>S, 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.

$$\frac{dN_{H_2S}}{dz} = -S\rho_s(1-\theta)R_{H_2S}$$

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

con:

- $N_{H_2S}$  la portata molare di  $H_2S$  [kmol/s];
- $Z$  coordinata assiale del reattore [m];
- $S$  sezione retta del letto fisso [m<sup>2</sup>];

- $\rho_s$  densità di massa del sorbente [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ];
- $\theta$  grado di vuoto;
- $R_{\text{H}_2\text{S}}$  velocità specifica di adsorbimento [ $\text{kmol}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{kg}_s \cdot \text{s}$ ];
- $H$  portata termica [ $\text{kJ}/\text{kmol}$ ];
- $\Delta H_r$  entalpia di reazione [ $\text{kJ}/\text{kmol}$ ];
- $R_R$  raggio esterno del reattore [ $\text{m}$ ];
- $U$  coefficiente di scambio termico globale [ $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ ];
- $T$  temperatura [ $\text{K}$ ];
- $T_e$  temperatura esterna [ $\text{K}$ ];
- $C_{ps}$  calore specifico a pressione costante [ $\text{kJ}/\text{kg}$ ];
- $t$  coordinata temporale [ $\text{s}$ ].

Le equazioni di bilancio di massa e di energia sono accoppiate dal termine cinetico  $R_{\text{H}_2\text{S}}$ . 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  $R_{\text{H}_2\text{S}}$  rappresenta la velocità specifica di adsorbimento dell' $\text{H}_2\text{S}$  e può essere espresso come :

$$\rho_s R_{\text{H}_2\text{S}} = -(\text{Ka})_{ov} C_{\text{H}_2\text{S}}$$

dove:

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

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<sup>2</sup>/s].

Il coefficiente di trasporto di massa esterno dell'H<sub>2</sub>S  $K_{ext}$ , 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:

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

dove:

- $\varepsilon$  porosità;
- $\tilde{V}$  volume molare (m<sup>3</sup>/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·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 60,08 cm<sup>3</sup>/mole;
- prodotto poroso ZnS·2FeS : 45,7 cm<sup>3</sup>/mole.

Il valore della diffusività effettiva  $D_{\text{eff}}$  dell'H<sub>2</sub>S 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:

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

In particolare, la diffusività molecolare  $D_{H_2S}$  è stata stimata mediante le classiche relazioni teoriche derivate dalla teoria cinetica della materia (Chapman-Enskog), assumendo che il sistema sia costituito da soli  $H_2S$  e  $N_2$ .

La diffusività di Knudsen  $D_K$  è stata stimata con la ben nota relazione riportata nella letteratura:

$$D_k = 9700 \text{ re} \sqrt{\frac{T}{PM_{H_2S}}}$$

### 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. Il modello di CO-shift**

Per via delle particolari condizioni del processo di CO-shift, che può considerarsi, con ottima approssimazione, all'equilibrio termodinamico,

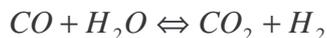
l'analisi di tale processo è stata effettuata con l'ausilio di un modello semplificato, che comunque consente un calcolo abbastanza preciso delle prestazioni della sezione in oggetto. Del modello si riprende la descrizione presentata nel precedente documento "Studio dei processi per l'arricchimento dell'idrogeno nel syngas" e si riporta l'implementazione in ambiente Matlab.

#### **4.1. 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.

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 fluidodinamico 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:

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

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. Il modello di assorbimento della CO<sub>2</sub>

Di seguito è descritto il modello di assorbimento della CO<sub>2</sub> mediante solventi a base di monoetanolamina (MEA), insieme ai principali risultati dell'analisi con esso effettuata. Del modello si riprende la descrizione presentata nel precedente documento "Studio dei processi per l'arricchimento dell'idrogeno nel syngas" e si riporta l'implementazione in ambiente Matlab.

### 5.1. Descrizione del modello di assorbimento della CO<sub>2</sub>

Il modello matematico del sistema di assorbimento della CO<sub>2</sub> 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.

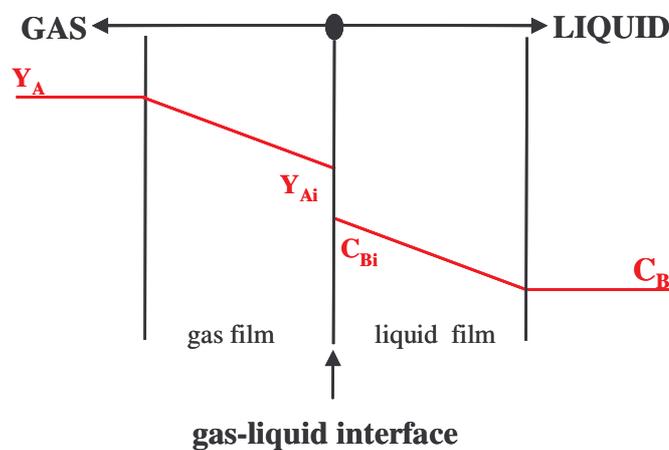


Figura 4: schema semplificato del trasporto di massa in fase liquida secondo la teoria dei due film

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:

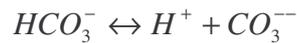
- il sistema è stato considerato a regime;
- la  $CO_2$  è l'unica specie chimica assorbita dal processo (la concentrazione di  $H_2S$  in ingresso è inferiore a 10-15 ppm);
- le portate di liquido e gas sono costanti durante la fase di assorbimento;
- le proprietà fisiche (comprese temperatura e pressione 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);
- 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.

### 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:



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:

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

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

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

$$K_4 = \frac{a_{\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NHCOO}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Le costanti di equilibrio sono state tratte dalla letteratura scientifica. Inoltre, i coefficienti di attività  $\gamma_i$  delle specie in fase liquida sono stati determinati utilizzando l'equazione di Debye-Hückel:

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

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

$$[\text{H}^+] + [\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+] = [\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NHCOO}^-] + [\text{HCO}_3^-] + [2\text{HCO}_3^{2-}]$$

e i bilanci di massa relativi rispettivamente a monoetanolamina, acqua e  $\text{CO}_2$ :

$$[\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2]_{\text{out}} = [\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2]_{\text{in}} - [\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2]_{\text{reacted}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{out}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{in}} - [\text{H}_2\text{O}]_{\text{reacted}}$$

$$X = [\text{CO}_2] + [\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+] + [\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NHCOO}^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2] + [\text{HCO}_3^-]$$

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:

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

dove G e P sono la portata e la pressione della fase gas,  $p_{Ai}$  e  $p_{Ao}$  le pressioni parziali dei composti assorbiti all'ingresso e all'uscita del reattore,  $C_{Ai}$  e  $C_{Ao}$  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:

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

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,  $\mu$  la viscosità e  $\Lambda$ , a, b e c parametri numerici ( $\Lambda = 241$ ,  $a = 0,46$ ,  $b = 0,7$  e  $c = 0,64$ ),  $H_g$  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:

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

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

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

## 6. Prove sperimentali

Sono di seguito riportati i principali risultati delle prove sperimentali condotte presso l'impianto da laboratorio della Piattaforma Pilota Sotacarbo.

I dati di seguito riportati riguardano principalmente le seguenti unità:

- desolforazione a freddo
- desolforazione a caldo
- CO-shift
- Assorbimento CO<sub>2</sub>

Con riferimento ai modelli analizzati, è stato possibile effettuare un confronto con i dati sperimentali, in particolare con i bilanci delle differenti sezioni.

Un'analisi più approfondita in termini di validazione dei modelli richiederebbe interventi su alcune delle unità costituenti l'impianto. Inoltre alcune di queste si basano su dati progettuali diversi da quelli utilizzati per i modelli che comportano condizioni operative differenti, ad esempio in termini di reagenti e di tempi di esaurimento degli stessi.

Sono pertanto di seguito riportati, per ciascuna delle sezioni di cui si è descritto il modello, i dati sperimentali caratteristici ed un confronto tra i bilanci teorici e quelli derivanti dalle attività in impianto.

A causa dell'assenza, nell'impianto sperimentale, di appositi misuratori di portata, le efficienze di separazione o conversione di seguito riportate per le varie sezioni d'impianto sono state calcolate sulla base delle concentrazioni iniziale e finale, e non sulla base delle effettive quantità rimosse. Ciò comporta un errore estremamente trascurabile nel caso dei processi di desolforazione a caldo e a freddo (date le concentrazioni molto basse dei composti interessati) e leggermente più significativo (ma in ogni caso accettabile) nel caso dei processi di CO-shift e assorbimento della CO<sub>2</sub>, in cui le concentrazioni di partenza sono superiori.

### 6.1 Desolfurazione a freddo

La tabella 1 riporta i risultati relativi alla sezione di desolfurazione a freddo (primo e secondo stadio) di un syngas prodotto dalla gassificazione del carbone sudafricano (a basso tenore di zolfo), ottenuti durante la prova sperimentale del 19 luglio 2008. Durante tale prova sono state utilizzate, nei due stadi, soluzioni solventi caratterizzate da un pH pari a 10,5 e 11,2, rispettivamente. Valori così elevati del pH hanno comportato, oltre alla rimozione accurata dell'H<sub>2</sub>S, anche una significativa separazione della CO<sub>2</sub>.

	Ingresso I stadio	Uscita I stadio	Uscita II stadio
Parametri di processo			
Tipologia di carbone		100% sudafricano	
Contenuto di zolfo nel carbone		0.55% (in peso)	
pH solvente I stadio		10.5	
pH solvente II stadio		11.2	
Data esecuzione prova		19 luglio 2008	
Composizione media del syngas (frazioni volumetriche)			
CO	0.1773	0.1816	0.1771
CO <sub>2</sub>	0.1047	0.0514	0.0003
H <sub>2</sub>	0.1274	0.1344	0.1771
N <sub>2</sub>	0.5839	0.6293	0.6369
H <sub>2</sub> S	0.0004	0.0000	0.0000
COS	0.0000	0.0000	0.0000
CH <sub>4</sub>	0.0025	0.0024	0.0086
O <sub>2</sub>	0.0038	0.0009	0.0000
Prestazioni globali			
Efficienza rimozione H <sub>2</sub> S I stadio			99.91%
Efficienza rimozione H <sub>2</sub> S II stadio			28.00%
Efficienza rimozione CO <sub>2</sub> I stadio			50.91%
Efficienza rimozione CO <sub>2</sub> II stadio			99.42%

Tabella 1: desolfurazione a freddo del syngas da carbone sudafricano

Le composizioni riportate in tabella, espresse in frazioni molari, sono state ottenute mediando, su poco più di due ore di campionamento, i risultati forniti dal gas cromatografo. In particolare, il syngas in ingresso al primo stadio di desolfurazione ha presentato una concentrazione media di H<sub>2</sub>S pari a 371 ppm (in volume); in uscita da tale stadio (ovvero in ingresso al secondo stadio di assorbimento) è stata riscontrata una concentrazione di idrogeno solforato pari a 0.32 ppm, ridotta a 0.23 ppm a valle del secondo stadio. Ciò

corrisponde a una efficienza di separazione pari al 99,91% nel primo stadio e al 28,00% al secondo stadio. Quest'ultima risulta essere molto bassa a causa della bassissima concentrazione di H<sub>2</sub>S in ingresso al secondo stadio di rimozione.

Analogamente a quanto riportato per il syngas da carbone sudafricano, in tabella 2 sono riportati gli analoghi risultati ottenuti a seguito della gassificazione di una miscela composta per il 50% da carbone sudafricano e per il 50% da carbone Sulcis, ad alto tenore di zolfo.

	Ingresso I stadio	Uscita I stadio	Uscita II stadio
Parametri di processo			
Tipologia di carbone	50% sudafricano + 50% Sulcis		
Contenuto di zolfo nel carbone	3.26% (in peso)		
pH solvente I stadio	10.5		
pH solvente II stadio	11.2		
Data esecuzione prova	26 settembre 2008		
Composizione media del syngas (frazioni volumetriche)			
CO	0.1407	0.1596	0.1820
CO <sub>2</sub>	0.1643	0.1315	0.0029
H <sub>2</sub>	0.1958	0.2211	0.2529
N <sub>2</sub>	0.4745	0.4820	0.5547
H <sub>2</sub> S	0.0034	0.0000	0.0000
COS	0.0002	0.0002	0.0002
CH <sub>4</sub>	0.0048	0.0056	0.0073
O <sub>2</sub>	0.0163	0.0000	0.0000
Prestazioni globali			
Efficienza rimozione H <sub>2</sub> S I stadio			99.31%
Efficienza rimozione H <sub>2</sub> S II stadio			67.24%
Efficienza rimozione CO <sub>2</sub> I stadio			19.96%
Efficienza rimozione CO <sub>2</sub> II stadio			97.79%

Tabella 2: desolforazione a freddo del syngas da una miscela di carboni

Le composizioni riportate in tabella sono state ottenute mediando, anche in questo caso su poco più di due ore di campionamento, i risultati forniti dal gas cromatografo. In particolare, il syngas in ingresso al primo stadio di desolforazione ha presentato una concentrazione media di H<sub>2</sub>S pari a 3'389 ppm (in volume); in uscita da tale stadio (ovvero in ingresso al secondo stadio di assorbimento) è stata riscontrata una concentrazione di idrogeno solforato pari a 23,3 ppm, ridotta a 7,6 ppm a valle del secondo

stadio. Ciò corrisponde a una efficienza di separazione pari al 99,31% nel primo stadio e al 67,24% al secondo stadio. Rispetto al caso precedente, si può osservare che la maggiore concentrazione di H<sub>2</sub>S in ingresso al secondo stadio comporta, a parità di pH della soluzione solvente, un notevole incremento dell'efficienza di rimozione.

Rispetto al modello di simulazione, che comunque si basa su un differente processo di assorbimento e su un differente solvente, si può osservare che, in entrambi i casi, la rimozione dell'H<sub>2</sub>S è molto efficiente mentre la rimozione del COS è fortemente limitata. Per quanto riguarda la CO<sub>2</sub>, invece, si osserva che l'assorbimento con MDEA è pressoché nullo mentre, nell'impianto sperimentale, la soluzione di soda e ipoclorito di sodio comporta una significativa separazione.

## 6.2 Desolforazione a caldo

La tabella 3 riporta i risultati relativi alla sezione di desolforazione a caldo di un syngas prodotto dalla gassificazione del carbone sudafricano (a basso tenore di zolfo).

	Ingresso	Uscita
Parametri di processo		
Tipologia di carbone	100% sudafricano	
Contenuto di zolfo nel carbone	0.55% (in peso)	
Sorbente	Ossido di zinco	
Data esecuzione prova	2 ottobre 2008	
Composizione media del syngas (frazioni volumetriche)		
CO	0.1581	0.1281
CO <sub>2</sub>	0.0032	0.0309
H <sub>2</sub>	0.2611	0.2791
N <sub>2</sub>	0.5514	0.5413
H <sub>2</sub> S	0.0000	0.0000
COS	0.0000	0.0000
CH <sub>4</sub>	0.0191	0.0204
O <sub>2</sub>	0.0069	0.0000
Prestazioni globali		
Efficienza rimozione COS		98.74%
Efficienza rimozione H <sub>2</sub> S		21.63%

Tabella 3: desolforazione a caldo del syngas da carbone sudafricano

Le composizioni riportate in tabella, espresse in frazioni molari, sono state ottenute mediando, su poco più di quattro ore di campionamento, i risultati forniti dal gas cromatografo. In particolare, il syngas in ingresso al desolforatore ha presentato una concentrazione media di H<sub>2</sub>S pari a 1,2 ppm (in volume); in uscita, invece, è stata riscontrata una concentrazione di idrogeno solforato pari a 0,96 ppm. Quest'ultima risulta essere molto bassa a causa della bassissima concentrazione di H<sub>2</sub>S in ingresso.

Più significativi sono i risultati ottenuti durante le prove di gassificazione di carbone Sulcis, riportati in tabella 4, il cui elevato tenore di zolfo consente una maggiore efficienza di rimozione.

	Ingresso	Uscita
Parametri di processo		
Tipologia di carbone		100% Sulcis
Contenuto di zolfo nel carbone		5.95% (in peso)
Sorbente		Ossido di zinco
Data esecuzione prova		25 luglio 2008
Composizione media del syngas (frazioni volumetriche)		
CO	0.1656	0.1451
CO <sub>2</sub>	0.0547	0.0479
H <sub>2</sub>	0.2011	0.2229
N <sub>2</sub>	0.5614	0.5645
H <sub>2</sub> S	0.0000	0.0000
COS	0.0004	0.0000
CH <sub>4</sub>	0.0149	0.0175
O <sub>2</sub>	0.0000	0.0000
Prestazioni globali		
Efficienza rimozione COS		99.99%
Efficienza rimozione H <sub>2</sub> S		99.20%

Tabella 4: desolforazione a caldo del syngas da carbone Sulcis

In tal caso la concentrazione di H<sub>2</sub>S varia tra le 37 ppm in ingresso (in ogni caso a valle del primo stadio di desolforazione a freddo) e le 0,3 ppm in uscita.

Rispetto al modello di simulazione, non è stato possibile, per ragioni costruttive del reattore, verificare le curve di breakthrough. In ogni caso, la concentrazione finale di H<sub>2</sub>S è risultata inferiore a 1 ppm, in accordo con quanto previsto dal modello.

### 6.3 CO-shift

La tabella 5 riporta i risultati relativi alla sezione di CO-shift (primo e secondo stadio, senza separazione intermedia della CO<sub>2</sub>) di un syngas prodotto dalla gassificazione del carbone Sulcis (ad alto tenore di zolfo).

	Ingresso I stadio	Uscita I stadio	Uscita II stadio
Parametri di processo			
Tipologia di carbone			100% Sulcis
Data esecuzione prova			25 luglio 2008
Composizione media del syngas (frazioni volumetriche)			
CO	0.1430	0.0434	0.0413
CO <sub>2</sub>	0.0472	0.1284	0.1373
H <sub>2</sub>	0.2318	0.2958	0.3041
N <sub>2</sub>	0.5565	0.5115	0.4970
H <sub>2</sub> S	0.0000	0.0000	0.0000
COS	0.0000	0.0000	0.0000
CH <sub>4</sub>	0.0188	0.0181	0.0174
O <sub>2</sub>	0.0000	0.0000	0.0000
Prestazioni globali			
Efficienza di convers. CO I stadio			69.65%
Efficienza convers. CO II stadio			4.84%

Tabella 5: CO-shift del syngas da carbone Sulcis

Le composizioni riportate in tabella, espresse in frazioni molari, sono state ottenute mediando, su circa cinque ore di campionamento, i risultati forniti dal gas cromatografo.

La prova in esame, data la portata ridotta di vapore nel primo stadio e l'assenza di vapore aggiuntivo al secondo stadio, ha comportato una efficienza di conversione del CO relativamente limitata.

I risultati ottenuti nel reattore di CO-shift ad alta temperatura (ottenuti con un rapporto molare vapore/CO di circa 1,7) sono comparabili con quelli previsti dal modello. Appare invece fortemente limitata la conversione del monossido di carbonio nel secondo stadio di reazione. Ciò è dovuto al difficile controllo della temperatura del vapore immesso nel secondo stadio.

### 6.3 Assorbimento CO<sub>2</sub>

La tabella 6 riporta i risultati relativi alla sezione di assorbimento della CO<sub>2</sub> da un syngas prodotto dalla gassificazione del carbone Sulcis (ad alto tenore di zolfo).

	Ingresso	Uscita
Parametri di processo		
Tipologia di carbone	100% Sulcis	
Solvente	Soluzione 5M di MEA	
Data esecuzione prova	25 luglio 2008	
Composizione media del syngas (frazioni volumetriche)		
CO	0.0306	0.0359
CO <sub>2</sub>	0.1145	0.0204
H <sub>2</sub>	0.2928	0.3097
N <sub>2</sub>	0.5570	0.6233
H <sub>2</sub> S	0.0000	0.0000
COS	0.0000	0.0000
CH <sub>4</sub>	0.0049	0.0095
O <sub>2</sub>	0.0000	0.0000
Prestazioni globali		
Efficienza rimozione CO <sub>2</sub>	82.18%	

Tabella 6: assorbimento della CO<sub>2</sub> per un syngas da carbone Sulcis

Le composizioni riportate in tabella, espresse in frazioni molari, sono state ottenute mediando, su circa tre ore di campionamento, i risultati forniti dal gas cromatografo.

Durante la prova in esame è stata misurata una efficienza di separazione della CO<sub>2</sub> dell'82% circa.

Rispetto al modello di simulazione, durante le sperimentazioni è stata misurata una efficienza di abbattimento della CO<sub>2</sub> leggermente inferiore. Ciò è dovuto al mancato ricircolo del solvente durante la prova sperimentale indicata. In successivi test sperimentali, in cui è stata effettuata la circolazione del solvente con un rapporto massico liquido/gas pari a 7, il reattore ha consentito una efficienza di abbattimento dell'ordine del 90%, da confrontarsi con l'efficienza prevista dal modello in tali condizioni, dell'ordine del 94%.