L'IMPIANTO ITELYUM REGENERATION DI PIEVE FISSIRAGA (LO)

AG2S™: CONSOLIDAMENTO IN ITELYUM REGENERATION

Da emissioni acide a syngas: la trasformazione è sostenibile

A seguito dei promettenti risultati ottenuti nelle fasi sperimentali e pilota e nonostante il rallentamento dovuto alla pandemia, Itelyum Regeneration ha avviato il "Laboratorio Dimostrativo Permanente (LDP)" presso lo stabilimento di Pieve Fissiraga (LO), che permetterà di affinare la tecnologia Acid Gas to Syngas™ (AG2S™) utilizzando direttamente le stream industriali di campo.

DI ANNA DELL'ANGELO[1], MASSIMO BARBIERI[2], FRANCESCO GALLO[1], FLAVIO MANENTI[1]

[1] POLITECNICO DI MILANO, DIPARTIMENTO CMIC "GIULIO NATTA", CENTRE FOR SUSTAINABLE PROCESS ENGINEERING RESEARCH (SUPER)
[2] POLITECNICO DI MILANO, TECHNOLOGY TRANSFER OFFICE
[3] ITELYUM REGENERATION SRL

La tecnologia Acid Gas to Syngas™ (AG2S™) consente la conversione di acido solfidrico (H_2S) e anidride carbonica (CO_2) in gas di sintesi (CO e H_2) secondo la reazione complessiva:

$$2\,H_2S + CO_2 \rightarrow CO + H_2 + S_2 + H_2O \qquad (1)$$

L'importanza di tale reazione risiede nella valorizzazione di due composti inquinanti e con scarso influsso economico, in autosufficienza energetica e senza alcun ulteriore sfruttamento di risorse (fossile e rinnovabili).

La tecnologia trova applicazione sia in ambito fossile (campi gas, raffinerie, *shale*, gassificazione del carbone) sia rinnovabile (geotermia, biomasse), offrendo una nuova via di utilizzo della CO_2 e dell'H_2S, la cui potenzialità idrogenante ne ha notevolmente amplificato l'interesse, per la produzione alternativa di syngas ed altre sostanze chimiche derivanti da esso (ammoniaca, metanolo e dimetil etere per citarne alcune).

L'H_2S, infatti, è la molecola più ricca di idrogeno dopo il metano e gli idrocarburi, il metanolo e l'ammoniaca. Con contenuto di idrogeno al pari dell'acqua, ma con una ridotta energia di legame molecolare, l'acido solfidrico non dovrebbe essere considerato solo un'inquinante da bruciare in un impianto Claus per ottenere zolfo elementare e acqua, bensì una risorsa per produrre idrogeno a bassa richiesta energetica.

Tutela brevettuale

La tecnologia AG2S™, ideata nel 2012 e sperimentata in laboratorio l'anno seguente, è stata tutelata tramite una serie di domande di brevetto, ora concesse.

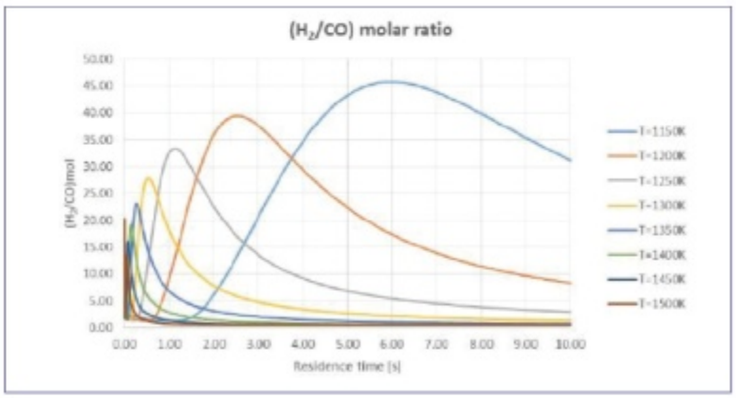


FIGURA 2 - RAPPORTO MOLARE H_2/CO USCITA DAL REATTORE A DIVERSE TEMPERATURE.

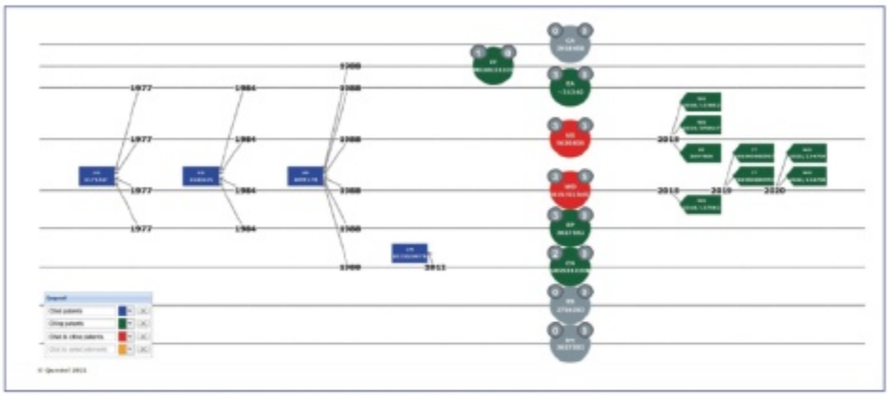


FIGURA 1 - GRAFICO DELLE CITAZIONI DELLA FAMIGLIA BREVETTUALE (FONTE: ORBIT INNOVATION, ACCESSO AL 23 LUGLIO 2021)

La domanda nazionale di priorità è stata depositata nel 2013 (IT-MI20131322A1), poi concessa nel 2016 ed estesa con procedura PCT (n. PCT/IB2014/063593) nel 2014. La fase PCT ha lo scopo di posticipare l'ingresso nelle fasi nazionali (di 30/32 mesi dalla data di priorità), consentendo al titolare di effettuare le necessarie sperimentazioni e/o modifiche e di valutare la prior art, prima di investire in costose fasi estere. Nel 2016 sono state effettuate le fasi nazionali nei seguenti Paesi: EPO, EAPO, USA, Canada e Cina.

Il brevetto statunitense è stato concesso l'anno seguente, ricevendo un'unica azione ufficiale da parte dell'esaminatore. Il brevetto eurasiatico, concesso nel 2018 con il numero 031340B1, tutela l'invenzione in tutti quei Paesi che aderiscono alla Convenzione dell'EAPO: Federazione Russa, Turkmenistan, Bielorussia, Tagikistan, Kazakistan, Azerbaigian, Kirghizistan e Armenia. In Cina, la domanda di brevetto è stata concessa nel 2018 (CN105531222B). Il brevetto europeo, concesso nel 2019 (EP3027552B1), è stato convalidato in Italia, Francia, Germania, Regno Unito, Spagna, Danimarca e Olanda. Infine, la domanda di brevetto in Canada (CA2918458C) è stata concessa nel 2021.

Dal punto di vista geografico, la copertura brevettuale è piuttosto estesa e comprende i Paesi più industrializzati. Dal punto di vista dell'ambito di tutela legale, tutti i brevetti risultano concessi, senza aver ricevuto alcun procedimento di opposizione.

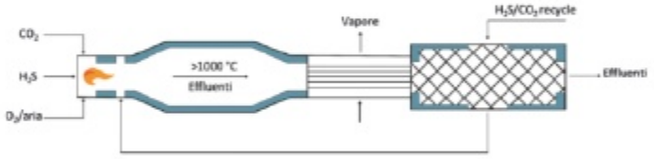
La famiglia brevettuale ha ottenuto cinque citazioni successive (riportate nel grafico di Figura 1, ottenuto tramite la banca dati *Orbit Innovation*).

La tecnologia AG2S

Il cuore della tecnologia AG2S™ è il Reattore Termico Rigenerativo (RTR), integrato in uno schema di processo che può garantire il 100% di selettività e fino al 90% di resa in gas di sintesi.

AG2S™, UNA TECNOLOGIA PROMETTENTE

La tecnologia AG2S™ nasce abbinando in maniera sinergica il potenziale rispettivamente riducente e ossidante di queste emissioni acide per la produzione di syngas, senza l'utilizzo di alcuna nuova fonte fossile, ma nemmeno rinnovabile, e in maniera energeticamente autosostenibile.
La tecnologia si applica a qualsiasi impianto in cui sono copresenti emissioni di H_2S e CO_2. Gli esempi più classici sono i processi di idrodesolforazione presenti nelle raffinerie che oggi, attraverso il processo Claus, convertono l'H_2S in zolfo elementare ed acqua, prodotti di scarso interesse economico.
Sono in corso anche progetti nell'ambito del gas naturale, con conversione dei gas acidi a bocca di pozzo, dello shale oil, della geotermia, dl trattamento degli oli esausti e della produzione del gas naturale sintetico.
In particolare, si segnala il progetto "CO_2-free coal-to-methanol process" secondo cui la tecnologia AG_2S sarà in grado di recuperare tutte le emissioni CO_2 dell'intera filiera di sintesi.



AG2S™ TECHNOLOGY: SCHEMA DI PROCESSO

FIGURA 3 - LE FACILITIES DEDICATE AI LABORATORI PERMANENTI DEL POLITECNICO DI MILANO PRESSO ITELYUM REGENERATION. A DESTRA, VISTA ESTERNA DEI LABORATORI IN CUI OPERERANNO RICERCATORI DEL CENTRE FOR SUPER DEL POLITECNICO E DI ITELYUM REGENERATION. A SINISTRA, VISTA INTERNA CON I REFERENTI DI RICERCA E SVILUPPO, IL PROF. FLAVIO MANENTI (POLITECNICO DI MILANO,) E L'ING. FRANCESCO GALLO (ITELYUM REGENERATION)

Tale reattore è in grado di convertire il 60% in volume di CO_2 e il 75% in volume di H_2S nel singolo passaggio.
La tecnologia consente, inoltre, di utilizzare fonti energetiche attualmente ancora non sfruttate a causa del loro rilevante contenuto di zolfo, come greggi, gas naturali e diversi carboni che hanno un contenuto di zolfo tra il 3% ed il 18% come accade in Cina o Mongolia. (*Frau et al.* (2015)).
Tutte queste considerazioni hanno spinto la ricerca a sviluppare un uso vincolato di H_2S e CO_2, al fine di migliorare la contabilizzazione di questi sottoprodotti. Il RTR comprende tre elementi (*Manenti et al.*, 2016): una camera termica, un modulo di quenching e un recuperatore di energia (Figura 2).
La camera termica è una muffola refrattaria, che aumenta la temperatura del sistema grazie all'iniezione nel sistema di una minore quantità di ossigeno/aria, che ossida una piccola porzione dell'acido solfidrico contenuto nel feedstock secondo la reazione (1). Questo trattamento dà origine a zolfo elementare e vapore acqueo, ma anche a decine di ppm di composti organosolforati, quali COS e CS_2. Il processo AG2S™ idrolizza e converte tali sottoprodotti garantendo la totale selettività.

Il modulo di *quenching* ha la funzione di prevenire la ricombinazione dei prodotti di reazione nuovamente in reagenti. Per minimizzare gli effetti ricombinativi, è necessario raffreddare rapidamente gli effluenti sino a temperature inferiori a 850°C. Il raffreddamento è effettuato tramite un boiler con generazione di vapore a media pressione.
Infine, il recuperatore di energia (scambiatore di calore gas - gas feed/effluent) riduce ulteriormente la temperatura degli effluenti fino a 300°C. I gas acidi provenienti dai processi di addolcimento sono preriscaldati dal gas di sintesi che fuoriesce dall'RTR, prima della reazione complessiva di ossido-riduzione.
Nella fase iniziale non è ancora possibile il recupero di energia ed è necessario iniettare una certa quantità di ossigeno/aria. Una volta preriscaldati, i gas acidi vengono a contatto con un flusso di ossigeno/aria, che ossida una porzione relativamente bassa di H_2S secondo la reazione:

$$H_2S + 1.5\ O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O \qquad (2)$$

L'esotermicità di tale reazione aumenta la temperatura della camera termica fino a 1.000 - 1.500°C.
Il gas di sintesi fluisce attraverso la camera termica ed entra nel mo-

dulo di quenching, dove subisce un raffreddamento a 850 °C. Nel recuperatore di energia, il flusso di gas è sottoposto ad un ulteriore raffreddamento fino a 300 °C.

Nell'RTR, i gas acidi sono convertiti in gas di sintesi in modo parziale; viene prodotta SO_2 e composti organosolforati: questo flusso è denominato gas di sintesi grezzo.

Grazie all'elevata concentrazione di H_2S non reagito rispetto alla SO_2 prodotta per autosostentamento energetico, l'SO_2 viene completamente convertita in un reattore Claus secondo la seguente reazione catalitica, condotta su un letto di g-allumina a 300°C:

$$2\,H2S + SO_2 \rightarrow 1.5\,S_2 + 2\,H_2O \quad (3)$$

Lo zolfo elementare e il vapore acqueo vengono condensati e separati. I composti organosolforati come COS e CS_2 sono essere completamente idrolizzati su letto fisso con catalizzatore commerciale, secondo le seguenti reazioni di idrolisi favorite dalla presenza di acqua di reazione residua:

$$CS_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2S + CO_2 \quad (4)$$

$$COS + H_2O \rightarrow H_2S + CO_2 \quad (5)$$

Infine, è necessario uno step di addolcimento per separare i gas acidi non reagiti, ma anche quelli formatisi dalle idrolisi (4) e (5), dal syngas e riciclarli all'RTR per conversione totale.

La maggior delle sintesi industriali (per esempio, metanolo e DME) richiedono come specifica di alimentazione un rapporto $H_2/CO > 2$. Per soddisfare questa specifica si può installare all'occorrenza un reattore di *Reverse Water Gas Shift* (RWGS), ma questo passaggio non è richiesto per esempio per il processo gas-to-liquid Fisher-Tropsch, nel quale il rapporto ottimale è $1 \leq H_2/CO \geq 2$.

ATTIVITÀ DI RICERCA CON DETTAGLIO CINETICO

Lo studio e lo sviluppo della tecnologia AG2S™ ha richiesto un notevole grado di dettaglio nella comprensione dei meccanismi cinetici di decomposizione termica, ossidazione e ricombinazione delle specie coinvolte arrivando a definire un digital twin con 146 specie chimico-radicaliche e 2412 reazioni in grado di supportare le ottimizzazioni in tempo reale e le fasi non convenzionali di accensione e spegnimento di impianti di scala industriale.

In particolare, la comprensione dei meccanismi per l'ottimizzazione della tecnologia ha previsto lo studio dettagliato e la convalida dei meccanismi di:

- pirolisi H_2S (cioè sistema H/S),
- ossidazione H_2S (cioè sistema H/S/O),
- pirolisi di H_2S e CH_4 con formazione di CS_2 (sistema H/S/C),
- ossidazione COS e CS_2 (sistema H/S/C/O).

L'IMPIANTO DI RIGENERAZIONE DEGLI OLI USATI DI PIEVE FISSIRAGA (LO) PRODUCE BASI LUBRIFICANTI RIGENERATE, MA ANCHE GASOLIO E BITUME PER APPLICAZIONI NEL SETTORE DELLE MEMBRANE BITUMINOSE

Pirolisi H_2S (sistema S/H)

Un importante fenomeno coinvolto nel reattore termico rigenerativo, è sicuramente la pirolisi dell'H2S, dovuta alle condizioni magre di ossigeno di combustione o aria in ingresso nel forno e all'elevata attività dell'H_2S alle condizioni operative del forno. Questa reazione è soggetta a limitazioni di equilibrio e si ottiene in poche frazioni di secondo a temperature ≥ 1000 °C. L'aspetto di notevole rilevanza riguarda i tempi di ignizione dell'H2S, inferiori rispetto a quelli dell'idrogeno (Pierucci et al., 2004).

Ossidazione H_2S (sistema S/H/O)

I meccanismi di ossidazione dell'idrogeno solforato sono stati ampiamente studiati da diversi autori. Ad esempio, la rassegna di Selim et al (2011) sul meccanismo di reazione H_2S/O_2 può essere il punto di partenza fondamentale, che si concentra principalmente sui fenomeni tipici dei processi industriali.

Formazione COS e CS_2 (sistema S/H/O/C)

Pur in modeste quantità (decine di ppm), COS e CS_2 sono prodotti nella tecnologia AG2S a causa della convivenza di (idro)carburi e composti solforati. Sono composti indesiderati perché limitano il recupero dello zolfo e sono comprovati veleni per alcuni catalizzatori. Karan *et al.* (2004) ha evidenziato che il COS si forma principalmente a basse temperature (<900°C) secondo la reazione molecolare tra CO e H2S:

$$CO + H_2S \rightarrow COS + H_2 \quad (6)$$

A temperature più elevate diventa rilevante la pirolisi di H_2S: la produzione di S_2 porta a:

$$2CO + S_2 \rightarrow 2\,COS \quad (7)$$

Una via alternativa al COS prevede la formazione dell'addotto chimicamente attivato derivante dalla formaldeide, ottenuto per ossidazione del radicale metile. Pertanto anche CS_2 può essere prodotto come:

$$CH_4 + 2\,S_2 \rightarrow CS_2 + 2\,H_2S \quad (8)$$

LE BASI LUBRIFICANTI RIGENERATE DI ITELYUM HANNO OTTENUTO LA CERTIFICAZIONE AMBIENTALE DI PRODOTTO

Impianto AG2S: verso il TRL 7-9

A seguito dei promettenti risultati ottenuti nelle fasi sperimentali e pilota e nonostante il rallentamento dovuto alla pandemia, si è avviato il "Laboratorio Dimostrativo Permanente (LDP)" presso lo stabilimento di Pieve Fissiraga (LO), sito produttivo di Itelyum Regeneration.

Il LDP permetterà di affinare la tecnologia utilizzando direttamente le stream industriali di campo, con l'obiettivo di irrobustire la conversione in syngas in presenza delle impurezze contenute negli stream dei processi industriali, nonché delle fluttuazioni di portata tipiche dei processi produttivi, specialmente per quanto concerne i gas di coda. Obiettivo è quello di raggiungere un valore di TRL (*Technology Readiness Level*) tra 7 e 9.

Contrariamente alle precedenti sperimentazioni, l'H_2S potrà essere approvvigionato alle concentrazioni industriali e si valuterà l'ottimo di esercizio per le diverse condizioni operative ed i diversi feedstock al fine di fornire un pacchetto chiavi-in-mano di Basic Engineering per licenziare, costruire ed esercire nuovi impianti.

Sulla base del potenziale mondiale attualmente installato per neutralizzare (mediante combustione) l'H_2S prodotto od estratto, si stima che la tecnologia AG2S™ possa recuperare a regime fino a 44 milioni di tonnellate per anno di CO_2 trasformandola in syngas e, quindi, in advanced biofuels e chemicals quali, per esempio, metanolo (additivo delle benzine) e dimetiletere (additivo e sostitutivo del diesel) con rilevante decarbonizzazione del settore carburanti e le facilities di Pieve Fissiraga permettono di completare la maturazione industriale della tecnologia.

Conclusioni

L'acido solfidrico e l'anidride carbonica sono due emissioni totalmente idrogenate, l'una, e totalmente ossidata, l'altra. Assieme, possono essere convertite senza alcun utilizzo di risorse, fossili o rinnovabili, per produrre una miscela ricca di idrogeno e monossido di carbonio (syngas) che rappresenta la base di partenza per la produzione di chemicals e di biocarburanti avanzati.

Il percorso di sintesi è già stato sperimentato e convalidato in laboratorio e alla scala pilota, ma richiede ora un'ulteriore convalida in ambito industriale. I nuovi laboratori del Politecnico di Milano e di Itelyum Regeneration presso la eco-raffineria di Pieve Fissiraga (LO) permettono di verificare ed ottimizzare le prestazioni della tecnologia direttamente in campo, con concentrazioni elevate di H_2S e CO_2 altrimenti improponibili per campagne di larga scala in laboratori accademici.

In seguito a questo step di maturazione tecnologica, i casi di applicazione potrebbero riguardare utilizzi più puliti delle fonti fossili, quali la gassificazione del carbone, il gas di cokeria, lo scisto, l'olio di scisto, il gas di scisto, l'Oil & Gas in generale e i campi gas, ma anche delle fonti rinnovabili come la biomassa, il biogas, la geotermia e la generazione di idrogeno green, oltre che ambiti della chimica di base come le sintesi a basso impatto di ammoniaca, combustibili sintetici (via GTL), metanolo, dimetiletere e acido acetico.

La notevole somiglianza degli attuali impianti di recupero zolfo con il processo consolidato di AG2S™ permetterà anche di trasferire con rapidità le competenze operative e gestionali delle fasi critiche di avviamento, spegnimento e manutenzione.

Bibliografia

- Frau, C., *et al.*, Characterization of several kinds of coal and biomass for pyrolysis and gasification. Fuel, 2015. **152**: p. 138-145.
- Karan, K. and L.A. Behie, CS_2 Formation in the Claus Reaction Furnace: A Kinetic Study of Methane– Sulfur and Methane– Hydrogen Sulfide Reactions. Industrial & engineering chemistry research, 2004. **43**(13): p. 3304-3313.
- Manenti, F., Manenti, G., Molinari, L., Syngas from H2S and CO_2: An alternative, pioneering synthesis route? Hydrocarbon Processing, 6, 2016
- Pierucci, S., Ranzi, E., Molinari, L., Modelling a Claus process reaction furnace via a radical kinetic scheme, Computer Aided Chemical Engineering, 18, 463-468, 2004.
- Selim, H., A. Al Shoaibi, and A. Gupta, Experimental examination of flame chemistry in hydrogen sulfide-based flames. Applied Energy, 2011. **88**(8): p. 2601-2611.