



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102007901561790
Data Deposito	05/10/2007
Data Pubblicazione	05/04/2009

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	01	B		

Titolo

PROCEDIMENTO PER L'ABBATTIMENTO DI IDROGENO SOLFORATO DA COMPOSIZIONI CHE LO CONTENGONO CON CONTEMPORANEA PRODUZIONE DI IDROGENO.
--

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: ENI S.p.A.

con sede a ROMA

La presente invenzione riguarda un procedimento per l'abbattimento di idrogeno solforato da composizioni che lo contengono con contemporanea produzione di idrogeno.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda un procedimento per l'abbattimento/addolcimento dell'idrogeno solforato contenuto in correnti gassose.

L'idrogeno solforato, è un gas nocivo che è presente in molte raffinerie come sottoprodotto degli impianti di idrodesolforazione e in molti giacimenti petroliferi come miscela con gas naturale e idrocarburi leggeri (gas sour) o come miscela con gas naturale ed anidride carbonica (gas acidi).

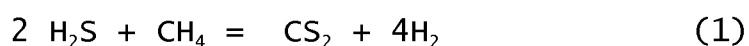
Abitualmente l'idrogeno solforato viene separato dal gas tramite assorbimento con soluzione di ammine e quindi viene inviato in un impianto Claus in cui viene trasformato in zolfo.

Operando in tal modo, l'idrogeno presente nella molecola dell'idrogeno solforato viene bruciato a dare acqua, mentre lo zolfo nella molecola di H_2S è convertito in zolfo elementare.

L'idrogeno è una materia prima molto richiesta

in raffineria per tutti i processi di idrotrattamento come idrocracking ed idrodesolforazione, quindi sarebbe altamente desiderabile poterlo ricavare da una fonte a valore zero come l'idrogeno solforato.

Una metodologia che permette di ricavare l'idrogeno da H_2S è la reazione di reforming con metano secondo la reazione:



Tale reazione può essere condotta con elevate conversioni solo ad alte temperature (ad esempio maggiori di $900^\circ C$), ed è fortemente endotermica ($\Delta H_{298} = 232 \text{ kJ/mole}$) per cui si deve fornire energia dall'esterno bruciando un combustibile, come ad esempio lo stesso metano acido per H_2S , con un notevole aggravio dei costi di produzione.

Inoltre, il CS_2 così prodotto presenta un mercato limitato ed in continua contrazione, per la progressiva eliminazione dal mercato dei Freon, che ne costituivano uno dei derivati a maggior margine aggiunto.

E' stato ora trovato dalla Richiedente, e ciò costituisce oggetto della presente invenzione, che è possibile abbattere idrogeno solforato da composizioni che lo contengono, con contemporanea

produzione di idrogeno, mediante un ciclo integrato in cui il CS_2 prodotto dalla reazione di reforming tra metano e H_2S , viene bruciato a dare CO_2 e SO_2 , avendo in tal modo una miscela che può essere vantaggiosamente impiegata o per la sintesi di acido solforico o che può essere smaltita mediante metodi tradizionali, ad esempio iniettandola nel sottosuolo. Sfruttando, inoltre, la grande quantità di calore di reazione sviluppatosi nella combustione del CS_2 ($\Delta H_{298} = -1032 \text{ kJ/mole}$) si può sostenere la precedente reazione endotermica di reforming con metano di H_2S senza dover bruciare alcun combustibile pregiato.

Costituisce, pertanto, oggetto della presente invenzione un procedimento per l'abbattimento di idrogeno solforato da composizioni che lo contengono con contemporanea produzione di idrogeno, che comprende:

- a. alimentare una miscela comprendente metano ed idrogeno solforato ad un reattore di reforming operante a temperatura compresa tra 900 e 1500°C e a pressione atmosferica o leggermente inferiore alla pressione atmosferica, ad esempio compresa fra $0,08$ e $0,1 \text{ MPa}$, per produrre una miscela costituita essenzialmente da solfuro di carbonio

- (CS₂) ed idrogeno (H₂);
- b. raffreddare i prodotti di reazione e separare il solfuro di carbonio dalla restante miscela di reazione contenente idrogeno;
 - c. bruciare il solfuro di carbonio con un gas contenente ossigeno per produrre una miscela gassosa, costituita essenzialmente da CO₂ e SO₂, ad alta temperatura;
 - d. alimentare almeno una parte dei gas caldi della combustione del solfuro di carbonio allo stadio di reforming, come sorgente di calore per il mantenimento della reazione endotermica dello stadio (a); e
 - e. disporre dei gas della combustione del solfuro di carbonio, provenienti dallo stadio (d), come intermedi per sintesi chimiche a valle o per il loro smaltimento mediante iniezione in strutture geologiche dedicate.

Secondo la presente invenzione, la reazione di reforming del metano/H₂S avviene preferibilmente a temperatura compresa fra 900 e 1300°C. Questo tipo di reazione è nota in letteratura, ad esempio viene descritta nell'articolo di S. K. Megalofonos e N. G. Papayannakos in "International Journal of Hydrogen Energy", vol 16(5), 1991, pagine 319-327, e può

essere realizzata anche in presenza di catalizzatore. Esempi tipici di catalizzatore sono i solfuri metallici dei gruppi VIB, VIIB ed VIIIB del sistema periodico e tra questi particolarmente preferiti sono i solfuri di cromo, molibdeno, tungsteno, ferro, cobalto e nichel.

In generale, le miscele comprendenti metano ed idrogeno solforato sono correnti gassose provenienti da impianti di raffinaria o sono correnti di gas naturale, provenienti dai giacimenti di produzione, o correnti di gas associate ai giacimenti petroliferi. Queste correnti possono comprendere altri gas inerti/acidi come azoto o anidride carbonica. Preferibilmente, si tratta di correnti gassose in cui la concentrazione di H_2S varia da 1 a 65% in moli sul totale.

Preferibilmente, se la concentrazione di H_2S nella corrente gassosa contenente metano è bassa o non è tale da soddisfare le condizioni della reazione di reforming, la corrente può essere trattata in un impianto di assorbimento dell'idrogeno solforato con ammine, in modo da concentrarlo e recuperarlo. L'idrogeno solforato strippato dal liquido di assorbimento può essere poi ricombinato con una frazione della corrente gassosa che lo

conteneva in modo da avere rapporti tra H_2S e CH_4 che consentano di realizzare la reazione di reforming in maniera profittevole.

Preferibilmente, la reazione di reforming avviene con rapporti molari $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ superiori al valore stechiometrico di 0,5, ad esempio compresi tra 0,51 e 10, onde ridurre a valori trascurabili la concentrazione di idrogeno solforato non reagito nei prodotti di reazione.

Al termine del reforming, i prodotti di reazione sono raffreddati ad una temperatura che sia ottimale per le successive operazioni, ad esempio a temperatura inferiore a 50°C , in modo da recuperare il solfuro di carbonio, che è liquido a quelle temperature, dalla fase gassosa costituita essenzialmente da idrogeno, da metano e/o H_2S residui e da eventuali sottoprodotti di reazione. La fase gassosa può poi essere trattata con metodi convenzionali, ad esempio mediante tecnologia ad adsorbimento selettivo tipo PSA o trattamento con membrane, per il recupero dell'idrogeno.

La fase di raffreddamento avviene preferibilmente in scambiatori di calore dove il liquido di raffreddamento è acqua che può essere trasformata in vapore a temperatura di $100\text{--}150^\circ\text{C}$ e pressione di

0,2-10 MPa. Il vapore può essere utilizzato per produrre energia elettrica o come sorgente di calore da destinare all'esercizio di altri impianti. In alternativa, prima del raffreddamento nello scambiatore di calore, i prodotti di reazione possono preriscaldare i reagenti che devono essere alimentati al reattore di reforming.

Il solfuro di carbonio, recuperato allo stato liquido, viene bruciato in un reattore dedicato, con aria o aria arricchita in ossigeno come comburente.

I gas di combustione, che escono dal reattore di combustione ad una temperatura di 1000-2500°C, vengono alimentati, parzialmente o totalmente, ad un ulteriore sistema di scambiatori di calore per portare a temperatura i reagenti, eventualmente preriscaldati, prima del loro ingresso nel reattore di reforming.

In tal modo, dal ciclo integrato descritto nel procedimento oggetto della presente invenzione si può ottenere la produzione di idrogeno da una corrente contenente idrogeno solforato senza dover impiegare alcun combustibile esterno pregiato ed inoltre si ottiene come sottoprodotto una corrente contenente SO_2 , che può essere vantaggiosamente impiegata come materia prima per sintesi chimiche

come, ad esempio, la produzione di acido solforico. In alternativa, qualora fosse conveniente, la corrente contenente SO_2 può essere iniettata in adeguate strutture geologiche.

Nel caso in cui si parta da una miscela di gas naturale acido per H_2S , si può utilizzare inoltre la notevole quantità di calore prodotto dalla combustione del CS_2 per sostenere anche la separazione del metano dallo H_2S tramite il processo convenzionale ad ammine, qualora la quantità di H_2S presente nella corrente gassosa sia sensibilmente inferiore al rapporto molare $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ richiesto per la reazione di reforming.

Una forma di esecuzione alternativa del procedimento oggetto della presente invenzione, sempre nel caso in cui si parta dal gas naturale, prevede che solo una parte del CS_2 prodotto venga bruciato come fonte di energia, mentre la restante parte venga separato e destinato alla commercializzazione.

Il bilancio tra l'aliquota di CS_2 bruciato e quello separato e destinato alla vendita dipende dalla quantità di calore che si vuole produrre per sostenere la reazione endotermica di reforming del metano con H_2S . La quantità sufficiente di CS_2 da

destinare alla combustione per sostenere il reforming del metano con H_2S è pari ad almeno il 55% in peso del CS_2 totale prodotto. La restante parte di CS_2 può, a seconda delle esigenze, essere separata e venduta o bruciata per fornire energia termica per sostenere anche altre apparecchiature del processo come ad esempio l'impianto ad ammine od impiegata per produrre vapore ad alta pressione utilizzabile in questo od altri impianti.

Un altro aspetto innovativo del procedimento oggetto della presente invenzione è costituito dal fatto che lo zolfo presente nella molecola di H_2S è trasformato in SO_2 , che può essere a sua volta trasformato, tramite reazione e procedimenti ben noti in letteratura, ad esempio in acido solforico, richiesto dall'industria chimica, anziché in zolfo elementare come nel processo Claus convenzionale.

Lo zolfo elementare infatti presenta notevoli problemi ambientali di stoccaggio e molte nazioni in cui sono presenti giacimenti petroliferi impongono pesanti sanzioni economiche per lo stoccaggio dello zolfo.

Al contrario trasformando lo zolfo in acido solforico si ottiene un prodotto liquido facilmente trasportabile e commercializzabile come tale.

Il procedimento per l'abbattimento di idrogeno solforato da composizioni che lo contengono con contemporanea produzione di idrogeno oggetto della presente invenzione potrà essere meglio compreso con riferimento allo schema della figura allegata che ne rappresenta una forma di esecuzione esemplificativa e non limitativa.

Con riferimento alla figura, A è un convenzionale impianto ad ammine per l'addolcimento di gas acido, B è un sistema scambiatore di calore di recupero termico, C è uno sistema scambiatore di calore utile a fornire l'energia necessaria al reforming, R1 è il reattore di reforming di metano/ H_2S e può essere, ad esempio, un reattore catalitico a letto fisso o a letto fluido, E è un sistema di condensazione e raccolta del CS_2 prodotto nel reattore R1, R2 è il reattore di combustione del CS_2 .

Si dispone di una corrente (1) di gas acido, costituita essenzialmente da metano e da una frazione di H_2S pari, ad esempio, al 10% molare. La corrente viene alimentata ad un'unità di trattamento con ammine per concentrare la frazione di H_2S . Più in particolare, una parte (2) della corrente principale by-passa l'impianto ammine A mentre la restante

parte è processata in questo impianto per il recupero dell'idrogeno solforato che contiene (8). Questa fase del processo è opzionale perché la sua esistenza è vincolata al fatto o meno che la concentrazione di H_2S nella corrente di alimentazione (1) sia tale da soddisfare le condizioni della reazione di reforming CH_4/H_2S .

La corrente (2) viene ricombinata con l'idrogeno solforato (8) in modo da costituire una corrente (3) costituita essenzialmente da metano ed H_2S nei rapporti molari corretti per la reazione di reforming.

La corrente (3) viene pre-riscaldata in B, portata alla temperatura di reazione di reforming in C e, quindi, alimentata al reattore R1.

Dal reattore R1 si recuperano i prodotti di reazione caldi (4), ad una temperatura, ad esempio, di circa $900-1500^{\circ}C$. Questi gas caldi sono alimentati in B, per pre-riscaldare i reagenti, e quindi sono alimentati al condensatore E dove il solfuro di carbonio CS_2 , allo stato liquido, corrente (9), viene separato dalla fase gassosa costituita essenzialmente da H_2 , H_2S non reagito e metano, corrente (5). Una parte del solfuro di carbonio prodotto, corrente (12), può essere deviata dal

ciclo oggetto della presente invenzione ed essere destinata ad altri scopi.

Il solfuro di carbonio (9) ed aria comburente (10) sono alimentati al reattore di combustione R2. I gas di combustione, corrente (11), che comprendono CO_2 e SO_2 , escono dal reattore ad una temperatura di circa 1000-2500°C e sono direttamente alimentati allo scambiatore di calore C dove riscaldano i gas reagenti (CH_4 e H_2S) portandoli ad una temperatura di circa 900-1500°C, o leggermente superiore. La corrente dei gas reagenti riscaldati (13) è alimentata al reattore R1, al cui interno è disposto il catalizzatore, ad esempio costituito da uno o più solfuri dei metalli dei gruppi VIB, VIIB e VIIIB del sistema periodico. Tra questi solfuri metallici sono particolarmente preferiti i solfuri di cromo, tungsteno, molibdeno, ferro, cobalto e nichel, utilizzati da soli o in miscela tra loro. La temperatura all'interno di R1 è mantenuta uniformemente a circa 900-1500°C.

Dopo aver portato alla temperatura di reazione i reagenti della reazione di reforming, i gas della combustione del solfuro di carbonio possono essere ulteriormente raffreddati, in apparecchiature dedicate non illustrate nello schema della figura

allegata, e quindi utilizzati per ulteriori processi chimici, ad esempio la sintesi di acido solforico, ovvero possono essere smaltiti iniettandoli nel sottosuolo o in acque marine profonde.

I prodotti della reazione di reforming che, dopo raffreddamento in E, sono in fase gas, corrente (5), sono costituiti essenzialmente da metano (l'eccesso della reazione) ed idrogeno. Dato che possono trascinare ancora tracce significative di idrogeno solforato non reagito, vengono prudenzialmente alimentati all'impianto A per il recupero di queste tracce. Alla fine, dall'impianto A si scarica la corrente (6) costituita essenzialmente da metano ed idrogeno.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa di seguito si riporta un esempio illustrativo e non limitativo.

ESEMPIO

Si tratta una corrente di 1100 Nm³/h di miscela metano + idrogeno solforato, costituita da 1000 Nm³/h di metano e 100 Nm³/h di H₂S, con un contenuto in moli pari al 10% di H₂S, facendola passare in un convenzionale impianto ad ammine, come ad esempio un impianto a MDEA, separando in tal modo l'idrogeno

solforato dal metano.

L'idrogeno solforato, che viene desorbito tramite trattamento termico, viene unito a parte della corrente di metano in modo da avere una concentrazione di H_2S pari al 65% in moli della miscela, il restante 35% essendo costituito appunto da metano.

La miscela così ottenuta con una portata complessiva di $780 \text{ Nm}^3/\text{h}$, dopo essere stata riscaldata (a $T=1050^\circ\text{C}$) in un sistema di due successivi scambiatori di calore, viene alimentata nel reattore di reforming, costituito nel caso di questo esempio da un reattore a letto fisso, riempito con un catalizzatore costituito da Cr_2S_3 supportato su silice, operante a $T=950^\circ\text{C}$.

I fumi in uscita costituiti da CS_2 , idrogeno, H_2S e metano non reagiti vengono inviati ad un condensatore da cui si separa il CS_2 come liquido, mentre la corrente costituita principalmente da idrogeno con piccole quantità di H_2S e metano non reagiti viene rinviata all'impianto ammine.

Il CS_2 ottenuto ($149,6 \text{ l/h}$) viene alimentato all'impianto di combustione assieme ad aria, ottenendo una corrente costituita da CO_2 ed SO_2 (a $T=1100^\circ\text{C}$). Tale corrente viene utilizzata per

riscaldare i reagenti da alimentare al reattore di reforming. Quindi, dopo aver ceduto il proprio calore ai reagenti della reazione di reforming, può successivamente essere alimentata ad un impianto di produzione dell'acido solforico o smaltita mediante iniezione nel sottosuolo.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per l'abbattimento di idrogeno solforato da composizioni che lo contengono con contemporanea produzione di idrogeno, che comprende:
 - a. alimentare una miscela comprendente metano ed idrogeno solforato ad un reattore di reforming operante a temperatura compresa tra 900 e 1500°C e a pressione atmosferica o leggermente inferiore alla pressione atmosferica, ad esempio compresa fra 0,08 e 0,1 MPa, per produrre una miscela costituita essenzialmente da solfuro di carbonio (CS_2) ed idrogeno (H_2);
 - c. raffreddare i prodotti di reazione e separare il solfuro di carbonio dalla restante miscela di reazione contenente idrogeno;
 - f. bruciare il solfuro di carbonio con un gas contenente ossigeno per produrre una miscela gassosa, costituita essenzialmente da CO_2 e SO_2 , ad alta temperatura;
 - g. alimentare almeno una parte dei gas caldi della combustione del solfuro di carbonio allo stadio di reforming, come sorgente di calore per il mantenimento della reazione endotermica dello stadio (a); e
 - h. disporre dei gas della combustione del solfuro

di carbonio, provenienti dallo stadio (d), come intermedi per sintesi chimiche a valle o per il loro smaltimento mediante iniezione in strutture geologiche dedicate.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la miscela comprendente metano ed idrogeno solforato è una corrente gassosa proveniente da impianti di raffineria o è una corrente di gas naturale, proveniente dai giacimenti di produzione, o una corrente di gas associato ai giacimenti petroliferi.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui la concentrazione di idrogeno solforato nella miscela varia da 1 a 65% in moli sul totale.

4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la reazione di reforming è condotta in presenza di un catalizzatore scelto fra i solfuri metallici dei gruppi VIB, VIIB ed VIIIB del sistema periodico.

5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la reazione di reforming avviene con rapporti molari $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ superiori a 0,5.

6. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui i prodotti della reazione di reforming sono raffreddati a temperatura

inferiore a 50°C.

7. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il solfuro di carbonio bruciato è pari ad almeno il 55% in peso del CS₂ totale prodotto.

Milano, 5 Ottobre 2007

GBC

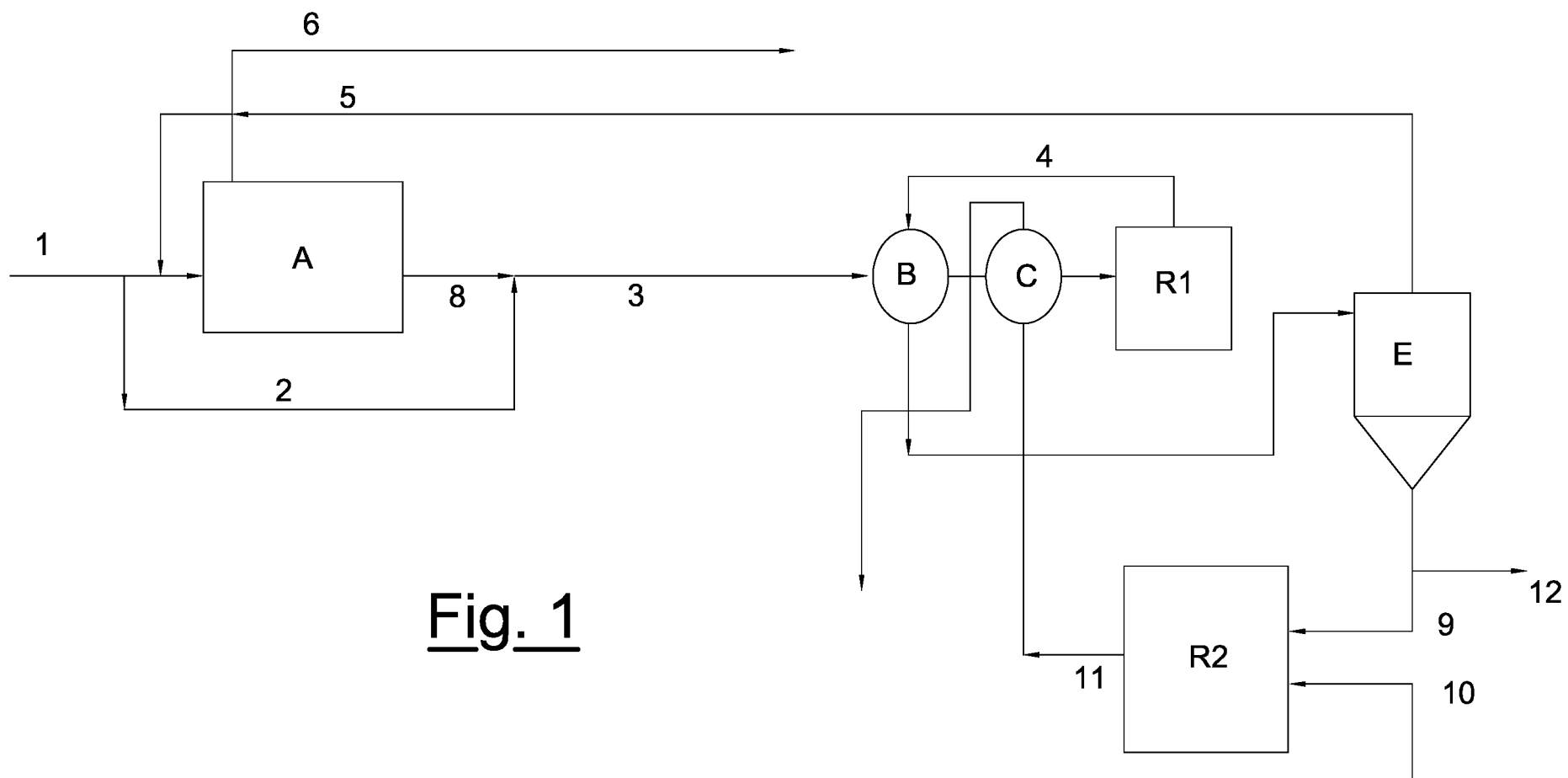


Fig. 1