



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

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102012902069945
Data Deposito	18/07/2012
Data Pubblicazione	18/01/2014

Classifiche IPC

Titolo

APPARATO E METODO PER LA RIMOZIONE DELLO ZOLFO DA UN FLUSSO DI GAS NATURALE DA ALIMENTARE AL REFORMER DI UN PROCESSO DI RIDUZIONE DIRETTA
--

Classe Internazionale: C21B 000/0000

Descrizione del trovato avente per titolo:

"APPARATO E METODO PER LA RIMOZIONE DELLO ZOLFO DA UN
FLUSSO DI GAS NATURALE DA ALIMENTARE AL REFORMER DI UN
5 PROCESSO DI RIDUZIONE DIRETTA"

a nome DANIELI & C. OFFICINE MECCANICHE S.p.A., di
nazionalità italiana con sede in Via Nazionale 41, 33042,
Buttrio, e HYL TECHNOLOGIES, S.A. DE C.V. di nazionalità
messicana con sede in Av. Eugenio Clariond Garza 101, Col.
10 Cuauhtemoc, San Nicolas de los Garza, N.L. 66452, Messico.
dep. il al n.

* * * * *

CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente trovato si riferisce ad un processo di
15 riduzione diretta che utilizza gas riformato, ottenuto
convertendo gas naturale in un reformer catalitico, come
reintegro per un processo di riduzione diretta. In
particolare, il presente trovato si riferisce ad un
apparato e metodo per la rimozione di zolfo da un flusso
20 di gas naturale da alimentare al reformer di un processo
di riduzione diretta. Più in particolare, il presente
trovato è diretto a ridurre i costi operativi per un
impianto di riduzione diretta con reformer in cui è
inclusa, inoltre, un'unità di rimozione della CO₂ a umido
25 per rigenerare il gas esausto estratto dal reattore.

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
STUDIO GLP S.r.l.
P.le Cavedalis, 6/2 - 33100 UDINE

STATO DELLA TECNICA

E' noto nella tecnica che i composti di zolfo sono potenti veleni per i catalizzatori che contengono nichel come ad esempio i catalizzatori delle reazioni di "reforming"; quindi, per evitare la deattivazione, si definiscono limiti massimi del contenuto di zolfo per il flusso di gas a contatto con questi catalizzatori. Comunemente, un valore massimo per il contenuto di zolfo in una corrente di gas in ingresso al reformer è meno di 0,1 ppmv.

In una corrente di idrocarburi, come ad esempio il gas naturale, lo zolfo può essere presente in una vasta gamma di composti quali acido solfidrico (H_2S), carbonil sulfide (COS) e composti organici dello zolfo come mercaptani, tiofeni e sulfidi. La concentrazione di H_2S può essere maggiore del 1% in volume e la concentrazione di composti organici dello zolfo può essere diverse centinaia di parti per milione.

Convenzionalmente, l'idrodesolforizzazione del gas naturale che successivamente deve essere convertito in gas riformato, usato alla fine come reintegro di un processo di riduzione diretta, si completa in due fasi: l'idrogenolisi dei composti organici dello zolfo ad acido solfidrico in reattore a letto fisso con catalizzatore di idrogenazione dello zolfo, detto anche

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
STUDIO GLP S.r.l.
P.le Cavallotti, 6/2 - 33100 UDINE

idrodessolforizzatore, solitamente un catalizzatore cobalto-molibdeno, e l'assorbimento di acido solfidrico su un mezzo adsorbente, solitamente di tipo ad ossido di zinco.

5 E' importante notare che l'attività del catalizzatore di idrogenazione dello zolfo non è influenzata dalla concentrazione di composti di zolfo nel flusso di gas naturale, mentre il consumo del letto adsorbente è proporzionale ad essa. Di conseguenza, quando la
10 concentrazione di zolfo è dell'ordine di grandezza di centinaia di ppmv, la rimozione dello zolfo mediante reazione catalitica e successivo adsorbimento su letto fisso, comporta elevati costi operativi.

E' noto inoltre che il processo di riduzione diretta
15 può includere, in alcuni casi, un sistema di rimozione della CO₂, allo scopo di rimuovere la CO₂ sotto-prodotto di reazione.

Per esempio, i documenti US-A-4,834,792 e US-A-6,039,916 descrivono il processo di riduzione diretta con
20 reformer, che include un sistema di rimozione della CO₂ basato su una soluzione acquosa composta da ammine.

E' pertanto uno scopo del presente trovato fornire un apparato migliorato ed ottimizzato ed un metodo per la rimozione dell'acido solfidrico presente
25 nell'alimentazione idrocarburica sfruttando il sistema

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
STUDIO GLP S.r.l.
P.le Cavallotti, 6/2 - 33100 UDINE

esistente di rimozione della CO₂ con minime modifiche della configurazione base, e portando a una ragguardevole riduzione dei costi operativi.

Per ovviare agli inconvenienti della tecnica nota e per
5 ottenere questo ed ulteriori scopi e vantaggi, la Richiedente ha studiato, sperimentato e realizzato il presente trovato.

ESPOSIZIONE DEL TROVATO

Il presente trovato è espresso e caratterizzato nelle
10 rivendicazioni indipendenti, mentre le rivendicazioni dipendenti espongono altre caratteristiche del presente trovato o varianti dell'idea di soluzione principale.

In accordo con il suddetto scopo, un apparato secondo il presente trovato è utilizzato per la rimozione dello
15 zolfo da un flusso di gas naturale da alimentare ad un reformer di un processo di riduzione diretta che include un sistema di rimozione della CO₂ a umido, che utilizza per esempio una soluzione amminica o una soluzione di carbonato di potassio, e provvisto di una colonna di
20 assorbimento principale di CO₂.

L'apparato del presente trovato include una colonna di assorbimento dedicata alla rimozione del H₂S dal gas naturale prima di entrare nel reformer ed una colonna di strippaggio per trattare la soluzione ricca di H₂S rimossa
25 in detta colonna di assorbimento.

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
STUDIO GLP S.r.l.
P.le Cavallotti, 6/2 - 33100 UDINE

L'ingresso di testa della colonna di assorbimento è connesso, mediante un condotto, ad un'uscita di fondo di detta colonna di strippaggio, così che la colonna di assorbimento dedicata è alimentata sia con il gas naturale, attraverso l'ingresso di fondo, che con una porzione della soluzione "lean", ovvero povera di CO₂, proveniente dall'uscita di fondo della colonna di strippaggio. Tale corrente di gas naturale fluisce quindi, all'interno dell'assorbitore dedicato, controcorrente alla corrente di soluzione "lean".

Inoltre, l'uscita di fondo della colonna di assorbimento dedicata è connessa, mediante un condotto, ad un ingresso di testa della colonna di strippaggio e l'uscita di testa della colonna di assorbimento dedicata è connessa, tramite almeno un condotto, a detto reformer per fornire il gas naturale da cui è stato rimosso l'H₂S.

In accordo con il presente trovato, inoltre, detta colonna di strippaggio è anche configurata per effettuare la rimozione di CO₂ da una soluzione liquida ricca di CO₂ uscente da detto assorbitore principale.

In questo modo, la soluzione ricca di H₂S, ovvero con alto contenuto di H₂S, rimossa dall'uscita di fondo di detta colonna di assorbimento dedicata, è successivamente rigenerata nella colonna di strippaggio che addizionalmente tratta la soluzione ricca di CO₂, ovvero

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
STUDIO GLP S.r.l.
P.le Cavallotti, 6/2 - 33100 UDINE

con alto contenuto di CO_2 , uscente dalla colonna di assorbimento principale del sistema di rimozione CO_2 .

Il sistema di rimozione CO_2 è normalmente basato su soluzioni acquose (assorbimento chimico), per esempio una
5 soluzione di ammine o di carbonato di potassio, con alta reattività per la natura acida della CO_2 e di H_2S . Per questa ragione, quando il gas con alto contenuto di H_2S fluisce contro-corrente con la soluzione acquosa all'interno della colonna di assorbimento dedicata, che
10 opera ad altra pressione e bassa temperatura, viene favorito il trasferimento di massa di CO_2 e H_2S dal gas al liquido.

In alcune forme di realizzazione, il reformer può essere un reformer a vapore, mentre in altre forme di
15 realizzazione il reformer può essere di tipo differente, per esempio un reformer stechiometrico.

Rientra, inoltre, nello spirito del presente trovato un metodo per la rimozione dello zolfo da un flusso di gas naturale da alimentare al reformer di un processo di
20 riduzione diretta che include una fase di rimozione di CO_2 principale mediante una soluzione liquida in una colonna di assorbimento principale di CO_2 .

Il metodo del presente trovato include una fase di assorbimento dedicata in una colonna di assorbimento per
25 rimuovere H_2S dal gas naturale ed una fase di strippaggio

con una colonna di strippaggio per trattare la soluzione ricca di H_2S rimossa in detta fase di assorbimento dedicata.

Secondo il presente trovato, la colonna di assorbimento
5 dedicata è alimentata con il gas naturale dal fondo e contro-corrente, dalla testa, anche con una porzione della soluzione "lean" uscente dal fondo della colonna di strippaggio.

La soluzione ricca di H_2S , ovvero con alto contenuto di
10 H_2S , rimossa dal fondo di detta colonna di assorbimento dedicata è successivamente rigenerata nella colonna di strippaggio, la quale addizionalmente tratta la soluzione ricca di CO_2 , ovvero con alto contenuto di CO_2 , proveniente dalla colonna di assorbimento principale del
15 sistema di rimozione CO_2 del circuito di riduzione.

In alcune forme di realizzazione, il flusso di gas naturale desulfurizzato, rimosso dall'uscita di testa dell'assorbitore, è successivamente pulito in una stazione di lavaggio gas mediante contatto con acqua e riscaldato
20 prima di passare attraverso un desulfurizzatore a letto adsorbente dove le poche tracce di H_2S , che potrebbero essere ancora presenti in detto flusso di gas, sono definitivamente rimosse, e quindi il gas naturale desulfurizzato è alimentato a detto reformer.

25 In alcune forme di realizzazione, all'avvio, quando il

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
STUDIO GLP S.r.l.
P.le Cavotti, 6/2 - 33100 UDINE

vapore per lo strippaggio non è disponibile, la colonna di assorbimento dedicata sarà by-passata e H_2S sarà rimosso completamente nel letto desolforizzatore catalitico.

ILLUSTRAZIONE DEI DISEGNI

- 5 Queste ed altre caratteristiche del presente trovato appariranno chiare dalla seguente descrizione di una forma preferenziale di realizzazione, fornita a titolo esemplificativo, non limitativo, con riferimento agli annessi disegni in cui:
- 10 - la fig. 1 mostra schematicamente una forma di realizzazione di un apparato per la rimozione dello zolfo secondo il presente trovato adatto ad un impianto di riduzione diretta avente un reformer idrocarburi-vapore all'esterno del circuito del gas riducente;
- 15 - la fig. 2 mostra schematicamente un'altra forma di realizzazione di un apparato per la rimozione dello zolfo secondo il presente trovato adatto ad un impianto di riduzione diretta avente un reformer idrocarburo-vapore-carbonio all'interno di un primo circuito del gas
- 20 riducente ed una colonna di assorbimento CO_2 all'interno di un secondo circuito del gas riducente;
- 25 - la fig. 3 mostra schematicamente un'ulteriore forma di realizzazione del presente trovato in cui il gas rigenerato riciclato migliorato come descritto con riferimento alla forma di realizzazione di fig. 2, può

essere alla fine riscaldato in dedicati tubi installati nella sezione convettiva e radiante del reformer.

Per facilitare la comprensione, numeri di riferimento identici sono stati utilizzati, ove possibile, per
5 identificare elementi comuni identici nelle figure.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DI ALCUNE FORME DI REALIZZAZIONE

Con riferimento alle figure allegate, il numero di riferimento 10 indica genericamente un reattore di riduzione diretta avente una zona di riduzione 12 ed una
10 zona di scarico 14 attraverso la quale viene scaricato il ferro sottoposto a riduzione diretta, anche detto DRI, 18.

I pellet di minerale di ferro, "lumps" o loro miscele,
5 sono alimentati alla zona di riduzione 12 attraverso l'ingresso 16 e discendono per gravità a contatto con un
15 gas riducente comprendente H_2 e CO ad alta temperatura, tipicamente oltre 850°C.

Il gas di testa, effluente dalla zona di riduzione 12, è trasferito, mediante un condotto 2, ad uno scambiatore
20 di calore 4 in cui il calore sensibile del gas di testa, tipicamente ad una temperatura tra 350°C e 550°C, è utilizzato per produrre vapore o, come mostrato in fig. 1, per pre-riscaldare il gas riciclato attraverso un condotto di ingresso 90 ed un condotto di uscita 92. In
25 questo modo, il gas di testa dalla zona di riduzione 12

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
STUDIO GLP S.r.l.
P.le Cavedalis, 6/2 - 33100 UDINE

viene raffreddato, mentre il gas caldo che esce da detto
scambiatore di calore 4, passando attraverso il condotto
92, viene in seguito ulteriormente riscaldato in un forno
a fiamma 94 prima di essere alimentato infine al reattore
5 10 passando attraverso un condotto 93.

Dopo essere stato raffreddato in detto scambiatore di
calore 4, il gas di testa che esce attraverso il condotto
6 dallo scambiatore di calore 4 è lavato in una stazione
di lavaggio con acqua 122 per rimuovere la polvere.

10 In seguito, attraverso un condotto 8, esso è
successivamente raffreddato in una stazione di
raffreddamento a contatto diretto 130 con acqua 28. In
questo modo l'acqua, sottoprodotto della reazione di
riduzione, viene condensata ed estratta, assieme
15 all'acqua di raffreddamento, mediante un condotto 31.

Il gas esausto raffreddato e da cui è stata rimossa
l'acqua, che fluisce attraverso un condotto 11, è diviso
in due flussi; una porzione relativamente piccola viene
rimossa dal sistema mediante un condotto 17 provvisto di
20 una valvola di regolazione 15 della pressione, mentre la
rimanente porzione del flusso di gas acido 13 è riciclata
infine alla zona di riduzione 12, come sarà chiaramente
spiegato nel prosieguo della descrizione.

Il flusso di gas acido 13, dopo essere stato compresso
25 in un compressore 16, fluisce attraverso un condotto 19

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
STUDIO GLP S.r.l.
P.le Cavallotti, 6/2 - 33100 UDINE

per essere alimentato poi a una colonna di assorbimento principale di CO₂ 22 a umido liquida.

In particolare, il flusso di gas acido dal condotto 19 è alimentato al fondo della colonna di assorbimento principale 22 e fluisce verso l'alto in contatto in contro-corrente con una soluzione liquida, solitamente una soluzione acquosa di ammine o di carbonato di potassio, passando attraverso un condotto 44, in cui la CO₂, sotto-prodotto della reazione, viene rimossa dal gas contribuendo così anche alla riduzione del contenuto di carbonio del gas. Il gas decarbonato, rimosso dalla testa della colonna di assorbimento principale 22, è poi alimentato attraverso un condotto 20 ad una stazione di lavaggio del gas 128 con acqua, in cui infine viene pulito e inviato, attraverso un condotto 24, al summenzionato condotto 90 per il circuito di riduzione.

La soluzione ricca di CO₂ esce dal fondo della colonna di assorbimento principale 22 e passa attraverso un condotto 30; dopo essere stata miscelata con un ulteriore flusso di soluzione ricca di H₂S proveniente, attraverso un condotto 40, dall'uscita di fondo di una colonna di assorbimento dedicata 48 all'assorbimento di H₂S, entra, mediante un condotto 32, attraverso l'ingresso di testa, in una colonna di strippaggio 34 prevista per la rimozione di CO₂ da detta soluzione ricca di CO₂

Il mandatario

STEFANO LIGI

(per sé e per gli altri)

STUDIO GLP S.r.l.

P.le Cavedalis, 6/2 - 33100 UDINE

proveniente da detta colonna di assorbimento principale 22 del sistema di rimozione di CO₂.

Il vapore, che entra in uno scambiatore di calore 37 attraverso un condotto 33, scambia calore con la
5 soluzione liquida ricca di CO₂ proveniente dalla colonna di stripping 34 ed il calore fornito dallo steam favorisce lo stripping dei gas acidi (sia CO₂ che H₂S) dalla soluzione ricca di CO₂ e H₂S; il vapore condensato lascia lo scambiatore di calore 37 attraverso un condotto
10 35. I gas acidi escono dalla testa della colonna di stripping 34 attraverso un condotto 36 mentre la soluzione "lean" (ovvero povera di CO₂) è rimossa dal fondo di detta colonna di stripping 34 attraverso un condotto 38.

15 Il flusso di soluzione "lean" (povera di CO₂ e quindi pulita) dall'uscita di fondo della colonna di stripping 34 viene inviato, attraverso il condotto 38 e dopo essere stato pompato mediante una pompa 39, ad un condotto 41 e poi viene diviso in due flussi: uno è inviato, attraverso
20 un condotto 44, alla colonna di assorbimento principale 22 di CO₂, principalmente usata per rimuovere il sottoprodotto CO₂ della reazione di riduzione, mentre la rimanente parte viene alimentata, attraverso un condotto 46, all'ingresso di testa di detta ulteriore colonna di
25 assorbimento 48 dedicata per l'assorbimento di H₂S.

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
STUDIO GLP S.r.l.
P.le Cavedalis, 6/2 - 33100 UDINE

La colonna di assorbimento dedicata 48 è utilizzata, secondo il presente trovato, per rimuovere H_2S da una corrente di gas naturale, proveniente da un condotto 56, infine alimentata ad un reformer 82, che, per esempio, può essere come in questo caso un reformer a vapore, in cui viene convertito in un gas riformato, composto principalmente da H_2 e CO , usato come reintegro per il circuito di riduzione.

In un'altra forma di realizzazione, il reformer 82 può essere un reformer stechiometrico, intendendo che non vi sia eccesso d'acqua miscelata al gas naturale per effettuare il reforming a H_2 e CO , in cui in gas riformato non necessita di essere raffreddato per la rimozione dell'acqua in eccesso e quindi il gas riformato caldo può essere alimentato direttamente al reattore di riduzione con o senza riscaldamento aggiuntivo.

Un flusso di gas naturale proveniente dal limite di batteria 70, dopo essere pre-riscaldato in un pre-riscaldatore 71 sfruttando il calore sensibile dei gas di scarico del reformer, passando attraverso un condotto 64, viene alimentato ad un idrodesolforizzatore a letto catalitico fisso 62 in cui avviene l'idrogenolisi dei composti organici dello zolfo trasformati quindi in acido solfidrico. Solitamente il catalizzatore è un catalizzatore al cobalto e molibdeno. Il flusso di gas 60

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
~~STUDIO GLP S.r.l.~~
P.le Cavedalis, 6/2 - 33100 UDINE

ottenuto, caratterizzato da un alto contenuto di H_2S , dopo essere stato raffreddato in uno scambiatore di calore 58, viene alimentato all'ingresso di fondo di detto assorbitore dedicato 48, passando attraverso detto
5 condotto 56.

In dettaglio, detto flusso di gas con alto contenuto di H_2S viene alimentato, attraverso detto condotto 56, al fondo della colonna di assorbimento 48 e fluisce verso l'alto in contatto in contro-corrente con la
10 summenzionata soluzione liquida, per esempio una soluzione di ammine oppure di carbonato di potassio, proveniente, scorrendo attraverso un condotto 46, dal fondo di detta colonna di stripping 34 in cui H_2S è rimosso dal gas.

15 Il flusso di gas pulito, rimosso dalla testa della colonna di assorbimento 48, viene alimentato, attraverso un condotto 50, ad un ulteriore stazione di lavaggio del gas 52 in cui viene pulito con acqua di contatto demineralizzata che entra in detta stazione 52 attraverso
20 un condotto 51; l'acqua in eccesso viene poi estratta dal fondo attraverso un condotto 53.

Il gas pulito che esce dalla testa della stazione di lavaggio gas 52 attraverso un condotto 54 viene poi riscaldato, generalmente da $50^{\circ}C$ fino a $350^{\circ}C$, nel
25 summenzionato scambiatore di calore 58 sfruttando il

calore sensibile del flusso di gas 60 che proviene dal idrodesolforizzatore 62.

Il flusso di soluzione ricca di H_2S , rimossa attraverso il condotto 40 dal fondo della colonna di assorbimento
5 dedicata 48, è infine alimentato alla testa di detta colonna di stripping 34 dopo essere stato miscelato con l'ulteriore flusso di soluzione ricca di CO_2 che fluisce attraverso il condotto 30 proveniente dal fondo della colonna di assorbimento principale 22.

10 Il summenzionato flusso di gas pulito 54, riscaldato nello scambiatore di calore 58, è infine alimentato attraverso un condotto 80 ad un desolforizzatore 76, tipicamente un letto di desolforizzazione convenzionale, in cui ha luogo l'adsorbimento delle tracce rimanenti di
15 acido solfidrico contenute nel flusso proveniente dall'assorbitore dedicato 48 passando attraverso il condotto 80 (il mezzo adsorbente è usualmente del tipo ad ossido di zinco).

Il flusso di gas naturale 74, completamente
20 desolforizzato uscente dal desolforizzatore 76, dopo essere stato miscelato con vapore 66, è inviato, mediante il condotto 68, ad un pre-riscaldatore 72 in cui viene pre-riscaldato sfruttando il calore sensibile dei fumi del reformer 82 ed alimentato ai tubi 73 del reformer in
25 cui avviene la reazione di reforming ad alta temperatura.

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
STUDIO GLP S.r.l.
P.le Gavedalis, 6/2 - 33100 UDINE

Il gas riformato 84 è poi raffreddato al fine di rimuovere l'acqua in eccesso in una stazione di raffreddamento con acqua di contatto 86 prima di essere alimentato come reintegro al circuito di riduzione, attraverso un condotto 88. Tale gas riformato 84, unito al gas pulito ricircolato 24, viene alimentato, attraverso il condotto 90, allo scambiatore di calore 4, come precedentemente descritto.

Con riferimento ora alla fig. 2, verrà descritta un'altra forma di realizzazione del trovato applicata ad un impianto di riduzione diretta avente un reformer per il gas naturale con anidride carbonica ed acqua. Il gas di testa effluente dalla zona di riduzione 12, dopo essere stato suddiviso in due correnti nei condotti 136 e 137, viene riciclato attraverso due differenti circuiti del gas riducente, ovvero attraverso un primo circuito del gas riducente comprendente la zona di riduzione 12, un compressore 132 ed il reformer 82 e, tramite il condotto 136, attraverso un secondo circuito del gas riducente comprendente la zona di riduzione 12, un compressore 134, la colonna di assorbimento CO₂ principale 22 ed un forno 103 di riscaldamento gas.

In particolare la porzione della corrente di gas acido 13 che fluisce attraverso il condotto 137 è compressa per mezzo del compressore 132 e alla fine alimentata,

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
STUDIO GLP S.r.l.
P.le Gaudalis, 6/2 - 33100 UDINE

mediante un condotto 139, al reformer 82 dopo essere stata mescolata con detta corrente di gas naturale desolfurizzato 74. L'altra porzione della corrente di gas acido 13 che fluisce attraverso il condotto 136 è
5 compressa per mezzo del compressore 134 e poi, scorrendo attraverso un condotto 135, è alimentata a detta colonna di assorbimento principale 22. In modo analogo alla forma di realizzazione mostrata in fig. 1, il calore sensibile del gas di testa in uscita dalla zona di riduzione 12 può
10 essere utilizzato per generare vapore che viene usato nella colonna di strippaggio 34, oppure per preriscaldare il gas riciclato prima di essere scaldato nel forno 103. A tale scopo, l'acqua od il gas riciclato può entrare ed uscire dallo scambiatore di calore 4 mediante
15 i condotti 91 e 93.

In un'ulteriore forma di realizzazione del presente trovato mostrata in fig. 3, il gas riciclato migliorato come descritto con riferimento alla fig. 2 può essere infine riscaldato in tubi installati nella sezione
20 convettiva 65 e radiante 67 di detto reformer 82.

Il gas dalla sorgente 70 è desolforizzato in una colonna di assorbimento di H_2S dedicata 48 nella stessa maniera come sopra descritto in riferimento alla forma di realizzazione mostrata in fig. 1 ed è poi alimentato al
25 reformer 82 senza zolfo, quindi proteggendo il

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
STUDIO GLP S.r.l.
P.le Cavendish, 6/2 - 33100 UDINE

catalizzatore del reformer 82.

Il gas di testa effluente dalla colonna di assorbimento CO₂ principale 22 fluisce attraverso un condotto 138 ad una stazione di lavaggio gas 140 che può essere inoltre
5 usata per regolare il contenuto di acqua in detto gas riciclato così che la quantità di ossidanti del gas combinato che sarà alimentato alla zona di riduzione 12 attraverso il condotto 83 sia all'interno di un intervallo appropriato per assicurare che il potenziale
10 di riduzione del flusso di gas combinato entrante nella zona di riduzione riduca efficientemente i minerali di ferro.

Il gas viene pulito nella stazione di lavaggio gas 140 con acqua di contatto demineralizzata che entra
15 attraverso un condotto 144; l'acqua in eccesso viene poi estratta dal fondo attraverso un condotto 146.

Il gas pulito che esce dalla testa della stazione di lavaggio gas 140 attraverso un condotto 142 viene poi alimentato al suddetto forno 103.

20 Da qui, attraverso un condotto 114, che si unisce in seguito al flusso proveniente dal condotto 84, il gas viene alimentato tramite un condotto 83 alla zona di riduzione 12.

Ossigeno a purezza industriale può essere aggiunto,
25 mediante un ingresso 104, al gas caldo riducente mentre

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
STUDIO GLP S.r.l.
P.le Cavedalis, 6/2 - 33100 UDINE

fluisce attraverso il condotto 83 per ulteriormente innalzare la temperatura del gas riducente per migliorare la produttività del reattore 10 che viene poi alimentato alla zona di riduzione 12 attraverso il condotto 83.

5 Se desiderato, è opzionalmente possibile mettere in opera un circuito gas di raffreddamento comprendente la zona inferiore 14 del reattore 10 per raffreddare il DRI a temperatura ambiente per evitare la ri-ossidazione del DRI nel caso in cui non sia immediatamente utilizzato
10 caldo in fornaci di fusione per la produzione dell'acciaio nelle vicinanze.

A questo scopo, possono essere previsti, in un modo noto nella tecnica, un dispositivo di raffreddamento 148 gas per raffreddare il gas effluente dalla zona inferiore
15 14 ed un compressore 154 di gas per la circolazione del gas di raffreddamento contro-corrente al flusso di DRI caldo verso il basso in detta zona inferiore 14.

È chiaro che all'apparato e metodo per la rimozione dello zolfo fin qui descritti possono essere apportate
20 modifiche e/o aggiunte di parti, senza per questo uscire dall'ambito del presente trovato.

È anche chiaro che, sebbene il presente trovato sia stato descritto con riferimento ad alcuni esempi specifici, una persona esperta del ramo potrà senz'altro
25 realizzare molte altre forme equivalenti di apparato e

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
~~STUDIO GLP S.p.A.~~
P.le Cavedalis, 6/2 - 33100 UDINE

metodo per la rimozione dello zolfo, aventi le caratteristiche espresse nelle rivendicazioni e quindi tutte rientranti nell'ambito di protezione da esse definito.

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
STUDIO GLP S.r.l.
P.le Cavedalis, 6/2 - 33100 UDINE

RIVENDICAZIONI

1. Apparato per la rimozione dello zolfo da un flusso di gas contenente zolfo (70) da alimentare ad un reformer (82) di un processo di riduzione diretta, che include un
- 5 sistema di rimozione della CO₂ mediante una soluzione liquida e provvisto di una colonna di assorbimento di CO₂ principale (22), avente un ingresso soluzione di testa ed un'uscita soluzione di fondo, **caratterizzato dal fatto che** include:
- 10 - una colonna di assorbimento di H₂S (48) dedicata alla rimozione di H₂S dal flusso di gas (70) contenente zolfo prima che questo venga alimentato al reformer (82), avente un ingresso soluzione di testa ed un'uscita soluzione di fondo;
- 15 - una colonna di strippaggio (34), avente un ingresso soluzione di testa ed un'uscita soluzione di fondo, per trattare la soluzione ricca di H₂S rimossa da detta colonna di assorbimento (48) ed inoltre la soluzione ricca di CO₂ rimossa in detta colonna di assorbimento di CO₂
- 20 principale (22);
- in cui l'ingresso soluzione di testa della colonna di assorbimento (48) è connesso, mediante almeno un condotto (38, 41, 46), ad un'uscita soluzione di fondo di detta colonna di strippaggio (34), così che la colonna di
- 25 assorbimento H₂S (48) è alimentata con il flusso di gas

contenente zolfo (70) dall'ingresso gas di fondo e anche, dall'ingresso soluzione di testa, con una porzione di soluzione povera che proviene dall'uscita soluzione di fondo della colonna di stripping (34), in cui l'uscita
5 soluzione di fondo della colonna di assorbimento (48) è connessa mediante almeno un condotto (32, 40) all'ingresso soluzione di testa della colonna di stripping (34) e l'uscita gas di testa della colonna di assorbimento (48) è connessa tramite almeno un condotto (50, 54, 68, 80) a
10 detto reformer (82) per fornire il gas povero di zolfo da cui è stato rimosso H_2S , in cui, inoltre, detta colonna di stripping (34) è anche configurata per effettuare lo stripping di CO_2 da una soluzione liquida ricca di CO_2 uscente da detta colonna di assorbimento CO_2 principale
15 (22), in cui l'uscita soluzione di fondo della colonna di assorbimento di CO_2 principale (22) viene connessa attraverso almeno un condotto (30, 32) a detto ingresso soluzione di testa della colonna di stripping (34).

2. Apparato come nella rivendicazione 1, **caratterizzato**
20 **dal fatto che** include inoltre una stazione di lavaggio gas (52) per pulire il flusso di gas che esce dalla testa di detta colonna di assorbimento (48).

3. Apparato come nella rivendicazione 2, **caratterizzato**
dal fatto che include inoltre un desolforizzatore (76) per
25 la desolforizzazione finale del flusso di gas pulito

proveniente da detta stazione di lavaggio gas (52), detto desolforizzatore (76) essendo connesso a valle a detto reformer (82) per alimentare un flusso di gas naturale (74) desolforizzato.

- 5 4. Apparato come nella rivendicazione 3, **caratterizzato dal fatto che** include uno scambiatore di calore (58) per riscaldare detto gas pulito da detta stazione di lavaggio gas (52) prima di entrare in detto desolforizzatore (76).
5. Apparato come in una qualsiasi delle rivendicazioni
10 precedenti, **caratterizzato dal fatto che** include inoltre un idrodesolforizzatore (62) per l'idrogenolisi dei composti organici di zolfo presenti in detto flusso di gas naturale (70) ad acido solfidrico per dare un flusso di gas (60) con alto contenuto di H_2S da alimentare all'
15 ingresso gas di fondo di detta colonna di assorbimento (48).
6. Apparato come nelle rivendicazioni 4 e 5, **caratterizzato dal fatto che** lo scambiatore di calore (58) è configurato per effettuare uno scambio di calore tra
20 detto flusso di gas (60) con alto contenuto di H_2S e detto gas pulito da detta stazione di lavaggio gas (52).
7. Apparato come in una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, **caratterizzato dal fatto che** detto gas contenente zolfo è gas naturale.
- 25 8. Impianto per effettuare un processo di riduzione

diretta, che include un reattore di riduzione (10) comprendente una zona di riduzione (12) ed una zona di scarico (14) per scaricare DRI (18), un reformer (82) alimentato con un flusso di gas (70) contenente zolfo per
5 produrre un flusso di gas riformato da alimentare a detta zona di riduzione (12), un sistema di rimozione della CO₂ mediante una soluzione liquida provvisto di una colonna di assorbimento di CO₂ principale (22), avente un ingresso soluzione di testa ed un'uscita soluzione di fondo, per
10 trattare almeno una parte del gas di testa effluente da detta zona di riduzione (12), **caratterizzato dal fatto che** comprende:

- una colonna di assorbimento H₂S (48) dedicata alla rimozione di H₂S dal flusso di gas (70) contenente zolfo
15 prima che questo venga alimentato al reformer (82), avente un ingresso soluzione di testa ed un'uscita soluzione di fondo;

- una colonna di strippaggio (34), avente un ingresso soluzione di testa ed un'uscita soluzione di fondo, per
20 trattare la soluzione ricca di H₂S rimossa da detta colonna di assorbimento (48) ed inoltre la soluzione ricca di CO₂ rimossa in detta colonna di assorbimento di CO₂ principale (22);

in cui l'ingresso soluzione di testa della colonna di
25 assorbimento (48) è connesso mediante almeno un condotto

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
STUDIO GLP S.r.l.
P.le Cavedalis, 6/2 - 33100 UDINE

(38, 41, 46) ad un'uscita soluzione di fondo di detta
colonna di strippaggio (34), così che la colonna di
assorbimento H_2S (48) è alimentata con il flusso di gas
(70) contenente zolfo dall'ingresso di fondo del gas e
5 anche, dall'ingresso soluzione di testa, con una porzione
di soluzione povera che proviene dall'uscita soluzione di
fondo della colonna di strippaggio (34), in cui l'uscita
soluzione di fondo della colonna di assorbimento (48) è
connessa mediante almeno un condotto (32, 40) all'ingresso
10 soluzione di testa della colonna di strippaggio (34) e
l'uscita di testa del gas della colonna di assorbimento
(48) è connessa tramite almeno un condotto (50, 54, 68,
80) a detto reformer (82) per fornire il gas povero di
zolfo da cui è stato rimosso H_2S , in cui, inoltre, detta
15 colonna di strippaggio (34) è anche configurata per
effettuare lo strippaggio di CO_2 da una soluzione liquida
ricca di CO_2 uscente da detta colonna di assorbimento CO_2
principale (22), in cui l'uscita soluzione di fondo della
colonna di assorbimento CO_2 principale (22) viene connessa
20 attraverso almeno un condotto (30, 32) a detto ingresso
soluzione di testa della colonna di strippaggio (34).

9. Impianto come nella rivendicazione 8, **caratterizzato
dal fatto che** detto gas contenente zolfo è gas naturale.

10. Metodo per la rimozione dello zolfo da un flusso di
25 gas (70) contenente zolfo da alimentare ad un reformer

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
STUDIO GLP S.r.l.
P.le Cavedalis, 6/2 - 33100 UDINE

(82) di un processo di riduzione diretta che include una fase di rimozione di CO₂ principale mediante una soluzione liquida in una colonna di assorbimento di CO₂ principale (22), avente un ingresso soluzione di testa ed un'uscita
5 soluzione di fondo, **caratterizzato dal fatto che** prevede:
- una fase di assorbimento H₂S con una colonna di assorbimento H₂S (48), avente un ingresso soluzione di testa ed un'uscita soluzione di fondo, dedicata alla rimozione di H₂S dal flusso di gas (70) contenente zolfo
10 prima che questo venga alimentato al reformer (82);
- una fase di strippaggio con una colonna di strippaggio (34), avente un ingresso soluzione di testa ed un'uscita soluzione di fondo, per trattare la soluzione ricca di H₂S rimossa in detta fase di assorbimento ed inoltre la
15 soluzione ricca di CO₂ rimossa in detta colonna di assorbimento di CO₂ principale (22);
detta fase di assorbimento includendo l'alimentazione della colonna di assorbimento (48) con il flusso di gas (70) contenente zolfo dal fondo e dalla testa con una
20 porzione della soluzione povera proveniente dall'uscita soluzione di fondo della colonna di strippaggio (34);
- essendo inoltre prevista una fase di alimentazione che permette di alimentare l'uscita di testa della colonna di assorbimento H₂S (48) a detto reformer (82) al fine di
25 fornire gas povero di zolfo da cui è stato rimosso H₂S,

la fase di strippaggio includendo l'alimentazione di detta soluzione ricca in H_2S , rimossa dall'uscita soluzione di fondo di detta colonna di assorbimento (48) all'ingresso soluzione di testa di detta colonna di strippaggio (34),
5 in cui, in detta fase di strippaggio, detta colonna di strippaggio (34) effettua inoltre la rimozione di CO_2 da una soluzione liquida ricca di CO_2 proveniente da detta colonna di assorbimento principale (22).

11. Metodo come nella rivendicazione 10, **caratterizzato**
10 **dal fatto che** detto gas contenente zolfo è gas naturale.

12. Metodo come nella rivendicazione 10 o 11, **caratterizzato dal fatto che** prevede una fase di lavaggio per pulire il flusso di gas che esce dalla testa di detta colonna di assorbimento (48).

13. Metodo come nella rivendicazione 12, **caratterizzato**
15 **dal fatto che** prevede una fase di desolforizzazione, su letto adsorbente, del flusso di gas pulito proveniente da detta fase di lavaggio per fornire un flusso di gas naturale (74) desolforizzato a detto reformer (82).

14. Metodo come nella rivendicazione 13, **caratterizzato**
20 **dal fatto che** prevede una fase di riscaldamento di detto gas pulito proveniente da detta fase di lavaggio prima di entrare nella fase di desolforizzazione.

15. Metodo come in una qualsiasi delle rivendicazioni da
25 10 a 14, **caratterizzato dal fatto che** prevede una fase di

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
STUDIO GLP S.r.l.
P.le Cavedalis, 6/2 - 33100 UDINE

idrogenolisi dei composti organici di zolfo presenti in detto flusso di gas naturale (70) ad acido solfidrico per dare un flusso di gas (60) con alto contenuto di H_2S che viene alimentato al fondo di detta colonna di assorbimento
5 (48).

16. Metodo come nelle rivendicazioni 14 e 15, **caratterizzato dal fatto che** la fase di riscaldamento prevede uno scambio termico tra detto flusso di gas (60) con alto contenuto di H_2S e detto gas pulito da detta fase
10 di lavaggio.

17. Metodo per effettuare un processo di riduzione diretta, che include:

- una fase di riduzione ed una fase di scarico per scaricare DRI (18);
- 15 - una fase di reforming che include l'alimentazione di un flusso di gas (70) contenente zolfo per produrre un flusso di gas riformato per la fase di riduzione;
- una fase di rimozione della CO_2 mediante una soluzione liquida in una colonna di assorbimento di CO_2 principale
20 (22), avente un ingresso soluzione di testa ed un'uscita soluzione di fondo, per trattare almeno una parte del gas di testa dalla fase di riduzione, **caratterizzato dal fatto che** comprende:
 - una fase di assorbimento H_2S con una colonna di
25 assorbimento (48), avente un ingresso soluzione di testa

ed un'uscita soluzione di fondo, dedicata alla rimozione di H_2S dal flusso di gas (70) prima della fase di reforming;

- una fase di strippaggio con una colonna di strippaggio (34), avente un ingresso soluzione di testa ed un'uscita soluzione di fondo, per trattare la soluzione ricca di H_2S rimossa in detta fase di assorbimento ed inoltre la soluzione ricca di CO_2 rimossa in detta colonna di assorbimento di CO_2 principale (22);
- 10 - la fase di assorbimento prevedendo di alimentare la colonna di assorbimento (48) dal fondo con il flusso di gas (70) contenente zolfo e dalla testa con una porzione della soluzione povera proveniente da detta fase di strippaggio;
- 15 - una fase di alimentazione essendo inoltre prevista per alimentare l'uscita di testa della colonna di assorbimento H_2S (48) a detta fase di reforming per fornire gas povero di zolfo da cui è stato rimosso H_2S ;
- detta fase di strippaggio includendo l'alimentazione di
20 detta soluzione ricca di H_2S rimossa dall'uscita soluzione di fondo di detta colonna di assorbimento (48) all'ingresso soluzione di testa di detta colonna di strippaggio (34), in cui in detta fase di strippaggio, detta colonna di strippaggio effettua inoltre la rimozione
25 di CO_2 da una soluzione liquida ricca di CO_2 proveniente

da detta colonna di assorbimento principale (22).

18. Metodo come nella rivendicazione 17, **caratterizzato dal fatto che** detto gas contenente zolfo è gas naturale.

p. DANIELI & C. OFFICINE MECCANICHE S.p.A. e HYL TECHNOLOGIES, S.A. DE C.V.

LF 18.07.2012

Il mandatario
STEFANO LIGI
(per sé e per gli altri)
STUDIO GLP S.r.l.
P.le Cavedalis, 6/2 - 33100 UDINE

1/3

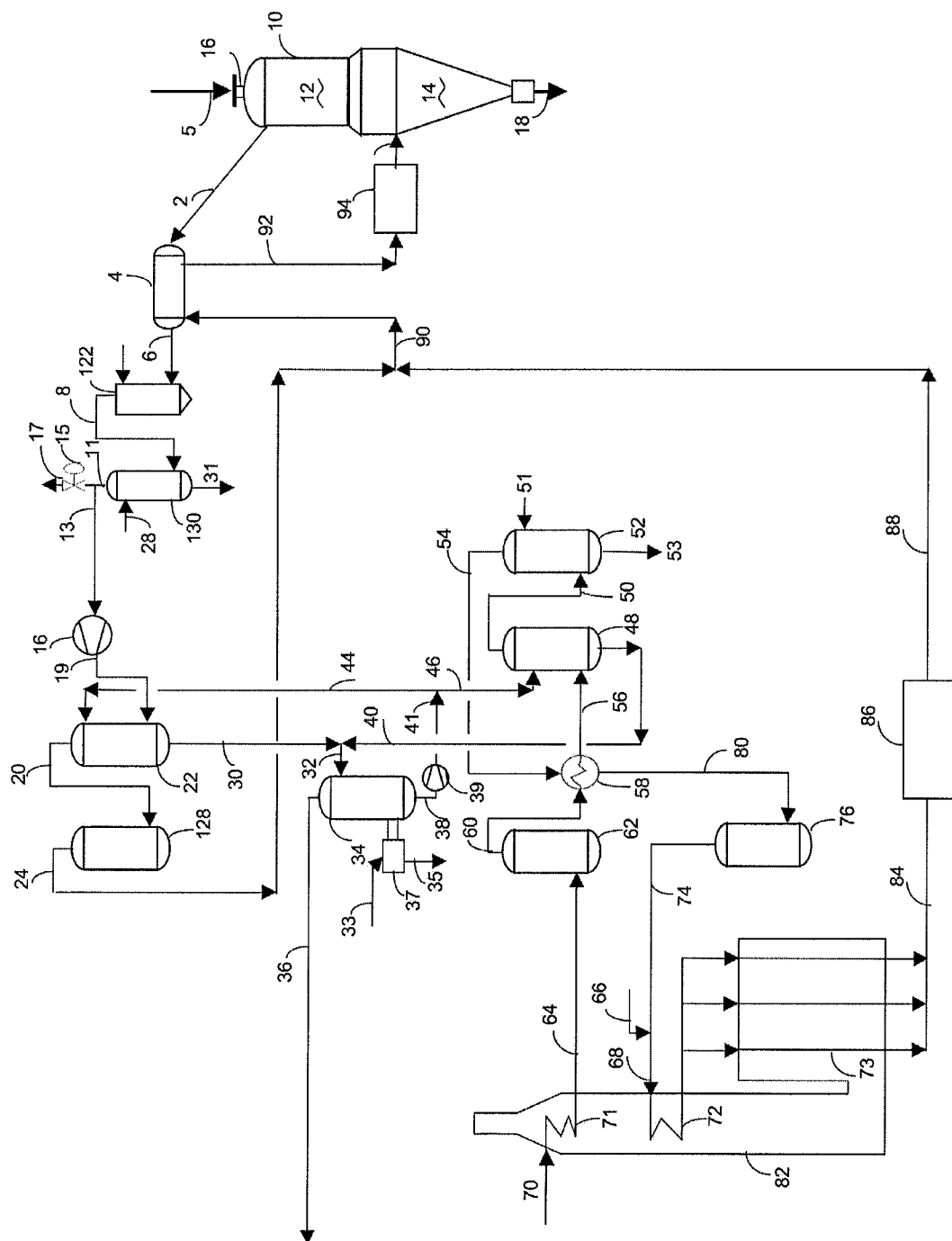


fig. 1

2/3

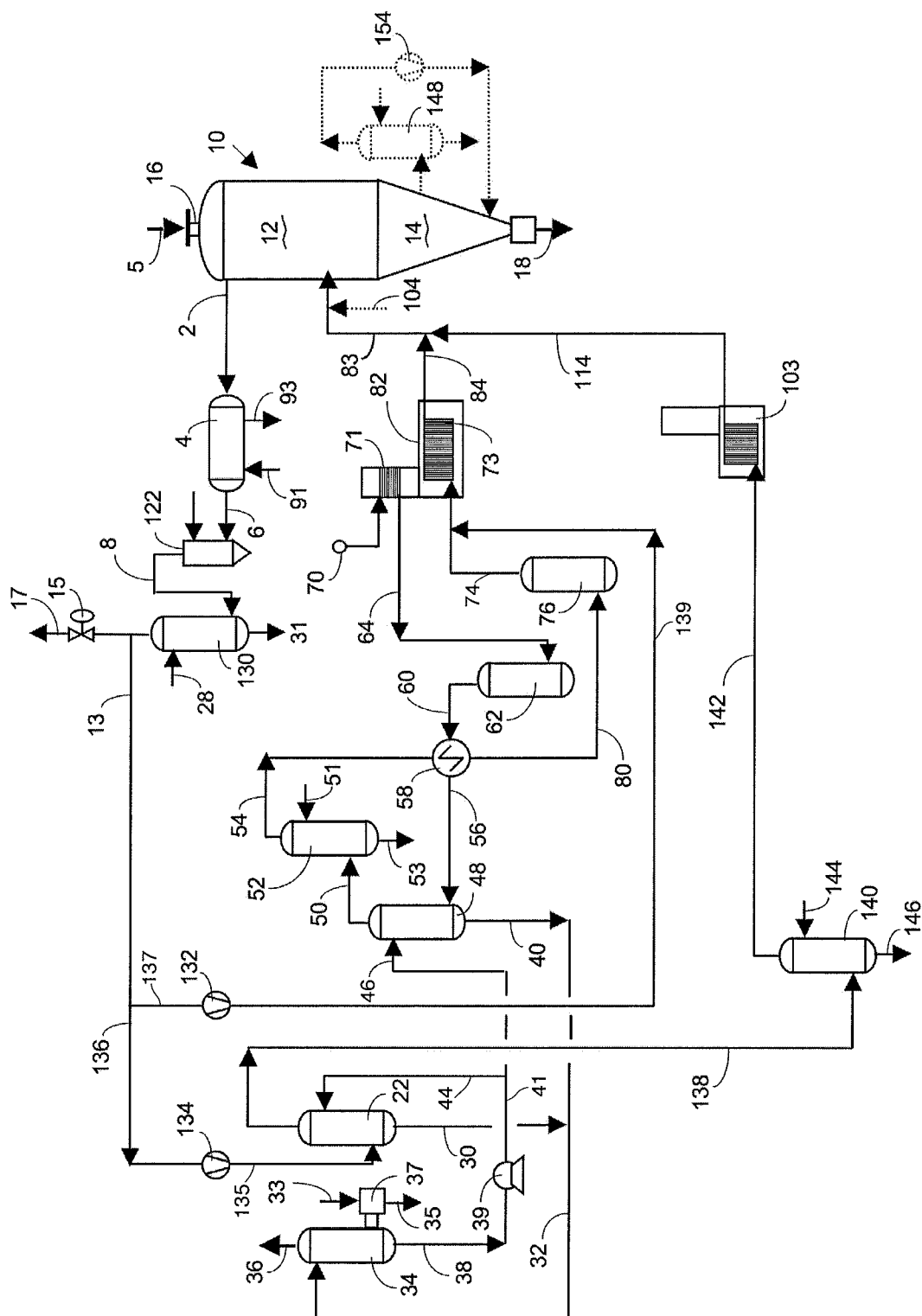


fig. 2

3/3

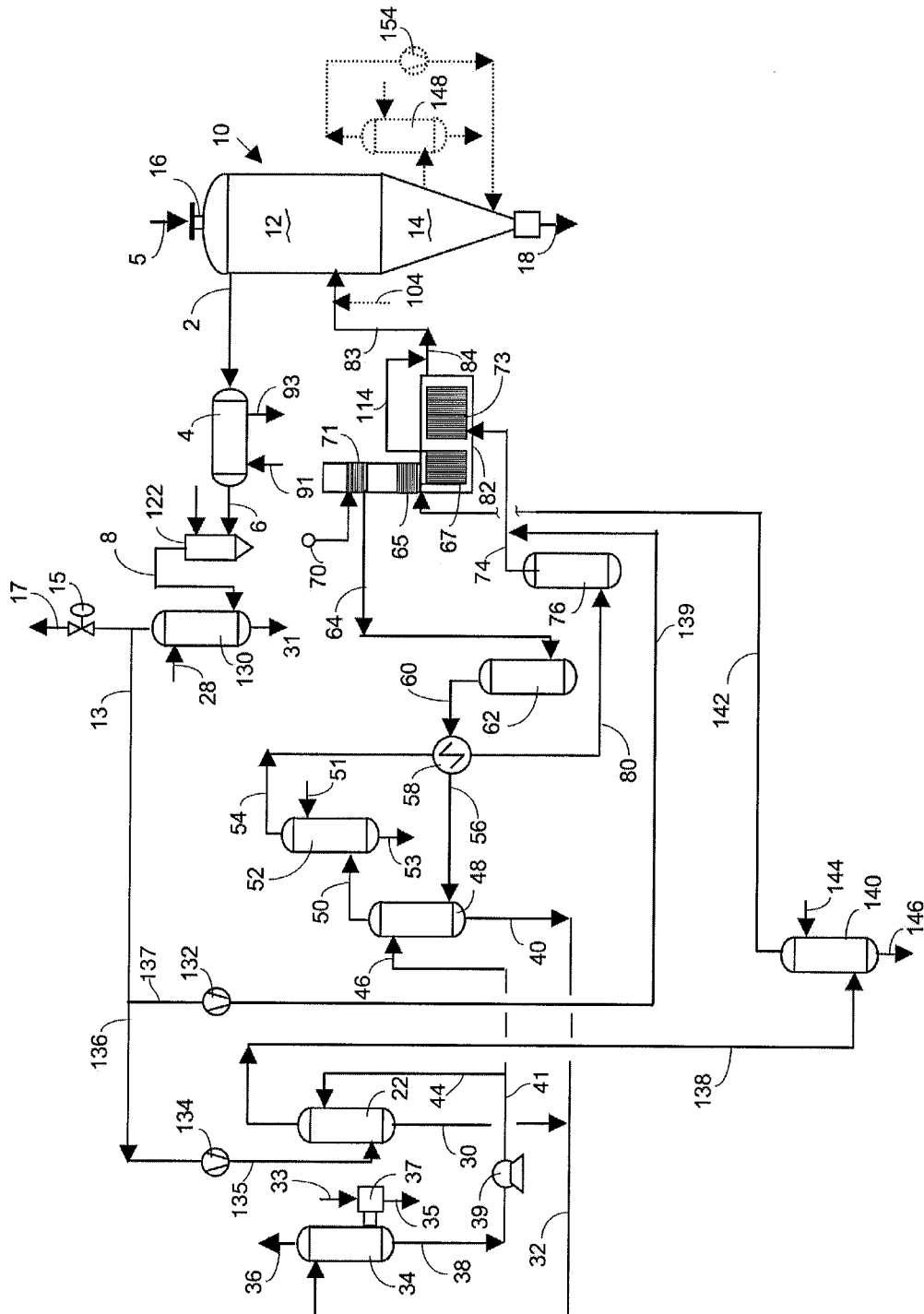


fig. 3