



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

|                           |                        |
|---------------------------|------------------------|
| <b>DOMANDA NUMERO</b>     | <b>102006901480102</b> |
| <b>Data Deposito</b>      | <b>28/12/2006</b>      |
| <b>Data Pubblicazione</b> | <b>28/06/2008</b>      |

|                |               |                    |               |                    |
|----------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|
| <b>Sezione</b> | <b>Classe</b> | <b>Sottoclasse</b> | <b>Gruppo</b> | <b>Sottogruppo</b> |
| C              | 10            | G                  |               |                    |

Titolo

|                                                                                                                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PROCESSO PER L'ABBATTIMENTO DI COMPOSTI SOLFORATI E CONTEMPORANEA<br>PRODUZIONE DI IDROGENO E ACIDO SOLFORICO E/O ZOLFO. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:  
PROCESSO PER L'ABBATTIMENTO DI COMPOSTI SOLFORATI E  
CONTEMPORANEA PRODUZIONE DI IDROGENO E ACIDO  
SOLFORICO E/O ZOLFO; a nome dell'ENEA - Ente per le  
Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente, di  
nazionalità italiana, con sede in Lungotevere  
Grande Ammiraglio Thaon di Revel, 76 - 00196 -  
Roma.

Inventori designati: Mauro VIGNOLINI, Pietro  
TARQUINI, Alberto GIACONIA, Giampaolo CAPUTO,  
Salvatore SAU, Claudio FELICI.

\*\*\*\*\*

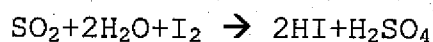
La presente invenzione riguarda sostanzialmente il  
settore dell'abbattimento di composti solforati  
come l'anidride solforosa ( $\text{SO}_2$ ) e/o l'acido  
solfidrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) provenienti, ad esempio, dai  
seguenti processi industriali:

- desolforazione di gas naturale;
- desolforazione di prodotti petroliferi;
- gassificazione di carbone per la produzione di  
idrogeno e/o syngas;
- combustione (in centrali elettriche, per  
esempio) di composti contenenti tracce di composti  
solforati (metano, pet-coke, pirite, ecc.).

Il processo secondo il trovato si può

vantaggiosamente porre a valle dei trattamenti convenzionali per la conversione di disolfuri e mercaptani in  $H_2S$ , e per l'abbattimento di  $NO_x$  ed eventuali altri inquinanti e può essere considerato come un innovativo perfezionamento dei comuni processi di abbattimento della  $SO_2$  e dell'  $H_2S$  provenienti dal trattamento dei fumi degli impianti sopra citati.

La presente invenzione si discosta dai metodi classici in quanto prevede l'utilizzo di una reazione chimica conosciuta come "reazione di Bunsen":



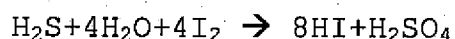
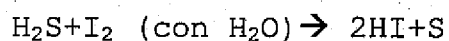
La reazione avviene a temperatura (T) e pressione (P) relativamente "miti" ( $< 150^\circ C$ , 1-30 bar), e senza l'impiego di catalizzatore, mentre l'unico reagente proveniente dall'esterno - oltre alla  $SO_2$  - è l'acqua.

La  $SO_2$  può essere anche ottenuta dalla combustione dell' $H_2S$  e dello zolfo solido.

Il terzo reagente che interviene in questa reazione è lo iodio ( $I_2$ ) che, secondo il trovato, viene riciclato nel reattore dopo la decomposizione dell'acido iodidrico per la produzione di idrogeno ( $H_2$ ). L'altro prodotto ottenuto è l'acido solforico

(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentrato ad elevato grado di purezza.

Un'altra caratteristica peculiare della presente invenzione è l'utilizzo del H<sub>2</sub>S al posto della SO<sub>2</sub> in miscele variabili fino al 100% nel reattore di Bunsen per la riduzione dello I<sub>2</sub>. A seconda delle condizioni di lavoro (Temperature, Pressioni, Concentrazioni) nel reattore possono avvenire le seguenti due reazioni:



E' importante notare che nel primo caso si ottiene una mole di zolfo (S) e una mole di H<sub>2</sub> per ogni mole di H<sub>2</sub>S abbattuta, attraverso una reazione che si svolge a bassa T e senza catalizzatore (a differenza del tradizionale processo Claus); nel secondo caso si ottengono 4 moli di H<sub>2</sub> (dalla decomposizione dell'acido iodidrico (HI)) e una di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> per ogni mole di H<sub>2</sub>S abbattuta.

Pertanto, scopo principale del trovato, quindi, è quello di fornire un processo per l'abbattimento della SO<sub>2</sub> e/o dell'H<sub>2</sub>S da combustibili petroliferi, da gas naturali, da fumi e da frazioni di distillazione.

Un secondo scopo dell'invenzione è quello di ottenere, contemporaneamente a detto abbattimento,

la produzione di  $H_2$  puro unitamente a  $H_2SO_4$  e/o a S solido.

Ciò è stato ottenuto, secondo il trovato, fornendo un processo che prevede sostanzialmente di abbattere la  $SO_2$  mediante l'impiego della reazione di Bunsen, e che prevede di abbattere l' $H_2S$  ossidandolo ad  $SO_2$  e procedendo come sopra, oppure facendo reagire l' $H_2S$  con  $I_2$  e  $H_2O$  per ottenere, oltre all' $H_2$ , zolfo puro o acido solforico, oppure entrambi.

Questi ed altri scopi dell'invenzione verranno meglio compresi con la seguente descrizione dettagliata che illustra, a puro titolo esemplificativo e non già limitativo, alcune preferite forme di attuazione.

Nei disegni:

la figura 1 è uno schema semplificato del noto reattore di Bunsen;

la figura 2 è uno schema a blocchi del noto processo industriale di abbattimento di  $SO_2$  proveniente dalla combustione di combustibili contenente composti solforati per la produzione di energia elettrica;

la figura 3 è uno schema a blocchi del processo di abbattimento di  $SO_2$  mediante la reazione di Bunsen,

con produzione diretta di idrogeno e acido solforico liquido concentrato, oggetto della presente invenzione;

#### CENNI SULLO STATO DELL'ARTE

Per quanto riguarda la purificazione, cioè la desolforazione dei combustibili, i trattamenti disponibili si possono raggruppare in due tipologie:

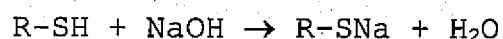
- trattamenti estrattivi;
- trattamenti catalitici.

I trattamenti estrattivi sono utilizzati principalmente per allontanare i composti solforati acidi (mercaptani) presenti principalmente nei combustibili leggeri (benzine). Il processo avviene attraverso l'assorbimento su soluzioni assorbenti fisiche o chimiche come per esempio con soluzioni a base di mono-etanol-ammina (MEA) o metil-dietanol-ammina (MDEA), successivamente rigenerate per riscaldamento; in alternativa si utilizzano soluzioni alcaline che poi vengono rigenerate ossidando a disolfuri i mercapturi che vi sono disciolti.

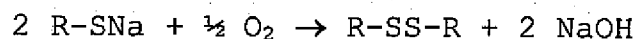
Uno dei processi più noti è il Merox che utilizza soluzioni di NaOH per l'estrazione e aria per l'ossidazione. Indicando con R-SH un generico

mercaptano, le reazioni sono le seguenti:

- estrazione:



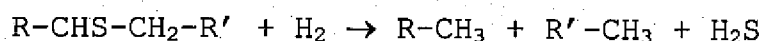
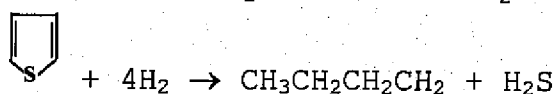
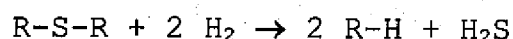
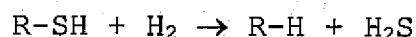
- rigenerazione:



I disolfuri (R-SS-R) formatisi possono essere allontanati per strippaggio o per estrazione con solvente.

Diversamente i trattamenti catalitici permettono di eliminare lo zolfo attraverso la formazione  $\text{H}_2\text{S}$  praticamente da tutti i composti solforati e sono adatti a tutte le tipologie di combustibile, come benzina, cherosene, gasolio, olio combustibile.

Le tipiche reazioni implicate sono:

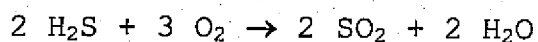


Si opera con pressioni che possono superare i 200 bar e temperature che vanno da circa 200 a 500°C. All'aumentare della pressione aumenta il grado di saturazione e la volatilità dei prodotti ottenuti. Alle basse temperature sono favorite solo le reazioni di idrodesolforazione, alle alte anche quelle di hydrocracking. Quindi i processi ad alte

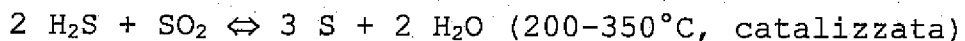
temperature e pressioni sono adatti al trattamento dei prodotti più pesanti, come l'olio combustibile. I catalizzatori debbono essere in grado di operare in condizioni particolarmente severe e sono quasi tutti a base di ossidi di tungsteno, cobalto e molibdeno. La presenza di composti acidi, come i silico-alluminati favorisce il cracking.

I processi di idrodesolforazione producono notevoli quantità di  $H_2S$  che devono essere smaltite. Una possibilità è la sua trasformazione in zolfo elemento secondo il processo Claus che decorre secondo i seguenti stadi:

- ossidazione con aria di circa  $1/3$  dell'idrogeno solforato a biossido di zolfo:



- ossidazione di  $H_2S$  con  $SO_2$ , in rapporto molare 2:1, con formazione di zolfo:



Quest'ultima reazione è di equilibrio e lo zolfo formatosi allo stato di vapore è in effetti una miscela di diverse molecole di formula  $S_x$ , con  $x=2-8$ , in equilibrio tra loro.

La reazione di formazione di  $S_2$  è endotermica e favorita solo alle alte temperature, mentre quelle di formazione di  $S_6$  e  $S_8$  sono esotermiche e



favorite a bassa temperatura.

Nella pratica, gli impianti sono costituiti da un forno in cui avviene la combustione parziale di  $H_2S$ , a cui seguono più reattori catalitici in serie, a temperatura decrescente, con separazione per condensazione dello zolfo formatosi.

Per quanto riguarda la desolforazione dei fumi provenienti dalla combustione di combustibili contenenti zolfo contengono  $SO_2$  e non possono essere liberati in atmosfera se non entro certi limiti di legge, variabili al variare del tipo di impianto.

I processi noti per l'abbattimento di questa specie gassosa ( $SO_2$ ) si suddividono in:

a) Processi senza recupero:

la  $SO_2$  forma un composto che non viene rigenerato (per esempio, facendo reagire la  $SO_2$  con una sospensione di carbonato di calcio ed aria si ottiene solfato di calcio).

b) Processi con recupero:

il prodotto formatosi in questo caso viene rigenerato termicamente o chimicamente, e dalla  $SO_2$  si ottiene un prodotto di valore commerciale ( $SO_2$  liquida, S,  $H_2SO_4$  ).

Oppure, a seconda delle condizioni in cui avviene

la desolforazione, possiamo classificare i processi come:

a) Processi ad umido:

dove la  $\text{SO}_2$  si assorbe in una soluzione o sospensione acquosa

b) Processi a secco:

dove la  $\text{SO}_2$  viene a contatto con un solido assorbente

c) Processi gas-gas:

come, per esempio, nell'ossidazione catalitica di  $\text{SO}_2$  ad  $\text{SO}_3$  e successiva produzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

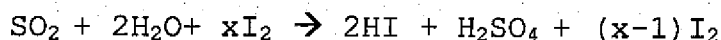
Per quanto riguarda i processi noti per la desolforazione dei fumi provenienti da gassificazione, si deve osservare che è principalmente presente la specie  $\text{H}_2\text{S}$ , assieme a COS (solfuro di carbonile) e  $\text{SO}_2$ . L' $\text{H}_2\text{S}$  si tratta principalmente con il processo Claus già citato. Il COS si idrolizza generalmente ad  $\text{H}_2\text{S}$  che poi viene abbattuto. Per il trattamento della  $\text{SO}_2$  si è già fatto cenno ad alcuni processi noti.

#### DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE

Secondo la presente invenzione, dopo opportuni trattamenti convenzionali di separazione e confinamento dello zolfo, questo è presente sotto forma di  $\text{H}_2\text{S}$  e/o  $\text{SO}_2$ , ed è in questa forma che

viene abbattuto con il processo oggetto del brevetto.

La reazione di Bunsen:



è una ben nota reazione della chimica inorganica di base. Oltre che per la determinazione di solfiti,  $\text{I}_2$  o  $\text{H}_2\text{O}$ , la reazione è oggetto di numerosi studi anche negli ultimi anni poiché è una sezione del processo zolfo-iodio per la sintesi termochimica dell'idrogeno dall'acqua.

Secondo la presente invenzione, la reazione di Bunsen viene effettuata in eccesso di iodio e con la minore quantità di acqua possibile con lo scopo di ottenere due fasi:

- una fase (solforica) contenente acido solforico con tracce di HI ed  $\text{I}_2$  facilmente eliminabili mediante riscaldamento ed inversione della Bunsen
- una fase (iodidrica) contenente HI,  $\text{H}_2\text{O}$  ed  $\text{I}_2$ , insieme a tracce di  $\text{SO}_2$  e/o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , le quali possono essere facilmente eliminate durante i successivi stadi separazione dell'HI dall' $\text{H}_2\text{O}$  e dallo  $\text{I}_2$ .

Le condizioni nel reattore variano in questo modo:

- Temperatura T: dalla temperatura ambiente a  $200^\circ\text{C}$
- Pressione P: da 1 bar a 30 bar
- Frazione molare  $X_{\text{I}_2}$ : da 0.01 in poi (l'unico

limite è la solubilità dello  $I_2$ , a  $T > 120^\circ C$  lo iodio scioglie in qualunque quantità)

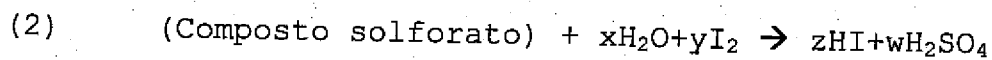
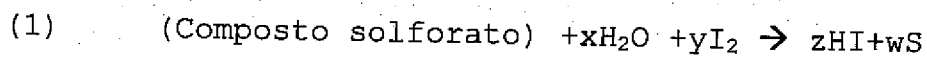
- Frazione molare  $X_{H_2O}$ : conseguente a  $X_{I_2}$

La fase solforica può essere, se necessario, ulteriormente concentrata e stoccata.

La fase iodidrica può essere trattata con uno dei vari metodi presenti in letteratura (o con alcuni innovativi) per ottenere HI, il quale a sua volta viene, con diversi procedimenti, decomposto per ottenere  $H_2$  e  $I_2$  che viene riciclato nel reattore di Bunsen.

La temperatura per questi processi varia da  $200^\circ C$  a  $600^\circ C$ . Alla fine si ottiene  $H_2SO_4$  concentrato ed idrogeno puro.

Come si è già accennato, un'interessante alternativa è usare  $H_2S$  (o qualunque altro composto solforato con stato di ossidazione per lo zolfo minore di 6) come riducente per lo iodio, utilizzando sempre il reattore di Bunsen. Le reazioni sono:



Al variare delle condizioni di lavoro del reattore di Bunsen può avvenire la reazione (1) o la (2) o entrambe.

Da quanto detto finora appare chiaro che, secondo la presente invenzione, sono immediatamente individuabili le seguenti applicazioni dirette:

1) Abbattimento  $\text{SO}_2$ :

Si effettua la reazione di Bunsen come sopra descritto. Si ottengono  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato e  $\text{H}_2$  puro.

2) Abbattimento  $\text{H}_2\text{S}$ :

Ci sono due alternative:

Si brucia completamente l' $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{SO}_2$  con aria (con rilascio di calore) e si effettua la reazione di Bunsen, oppure:

Si effettua direttamente la reazione dell' $\text{H}_2\text{S}$  con  $\text{I}_2$  ed  $\text{H}_2\text{O}$  nel reattore di Bunsen.

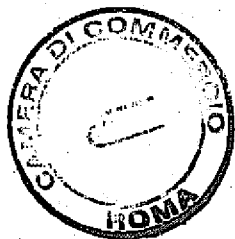
In questo caso è importantissimo notare che, secondo l'invenzione, è possibile ottenere zolfo puro in condizioni molto più semplici e vantaggiose rispetto al noto processo Claus, con contemporanea formazione di  $\text{H}_2$  puro, oppure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 4 moli di  $\text{H}_2$  per ognuna di  $\text{H}_2\text{S}$ .

3) Abbattimento di altri composti solforati ossidabili (mercaptani, solfuri, disolfuri, ecc.)

Si trasformano in  $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{SO}_2$  e si procede come sopra, oppure si fanno reagire i composti solforati con  $\text{I}_2$  nel reattore di Bunsen (se questo è possibile).

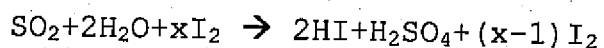
Tutto ciò consente di utilizzare reflui di impianti industriali e centrali termoelettriche e di gassificazione contenenti composti solforati in qualsiasi forma e concentrazione.

Maurizio SARPI  
della  
Studio FERRARIO



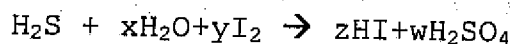
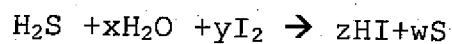
#### RIVENDICAZIONI:

1. Processo per l'abbattimento di composti solforati e contemporanea produzione di idrogeno e acido solforico e/o zolfo, caratterizzato dal fatto che prevede l'utilizzo di un reattore di Bunsen nel quale viene effettuata la seguente reazione:



la quale reazione avviene ad una temperatura (T) minore o pari a 200°C e ad una pressione (P) compresa tra 1 e 30 bar; dove lo iodio che partecipa alla reazione viene riciclato nel reattore dopo la decomposizione dell'acido iodidrico per la produzione di idrogeno (H<sub>2</sub>).

2. Processo secondo la rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che nel caso in cui l'alimentazione comprenda H<sub>2</sub>S, in aggiunta o in alternativa alla SO<sub>2</sub>, si prevede che nel reattore di Bunsen avvengano anche una o entrambe le seguenti reazioni:



per la riduzione dello I<sub>2</sub>; l'ammontare di ciascuna delle suddette reazioni essendo funzione delle condizioni di lavoro del reattore stesso: temperatura, pressione, concentrazioni, ecc.

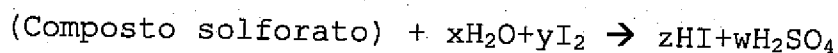
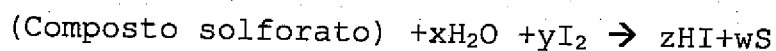
3. Processo secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzato dal fatto che prevede che la suddetta reazione di Bunsen venga effettuata in eccesso di iodio e con la minore quantità di acqua possibile, ottenendosi così due fasi:

- una fase solforica contenente acido solforico con tracce di HI ed  $I_2$  facilmente eliminabili mediante riscaldamento ed inversione della Bunsen;
- una fase iodidrica contenente HI,  $H_2O$  ed  $I_2$ , insieme a tracce di  $SO_2$  e/o  $H_2SO_4$ , le quali possono essere facilmente eliminate durante i successivi stadi separazione dell'HI dall' $H_2O$  e dallo  $I_2$ .

4. Processo secondo la rivendicazione 1 o 2 o 3, caratterizzato dal fatto che prevede di variare le condizioni nel reattore di Bunsen come segue:

- Temperatura (T): dalla temperatura ambiente a  $200^\circ C$ ;
- Pressione (P): da 1 bar a 30 bar;
- Frazione molare  $X_{I_2}$ : da 0.01 in poi;
- frazione molare  $X_{H_2O}$ : conseguente a  $X_{I_2}$ .

5. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che prevede di utilizzare le reazioni:





per ridurre lo iodio a partire da qualunque composto solforato con stato di ossidazione per lo zolfo minore di 6, utilizzando sempre il reattore di Bunsen.

6. Utilizzo di reflui di impianti industriali e/o di centrali termoelettriche e/o di gassificazione contenenti composti solforati in qualsiasi forma e concentrazione, per l'ottenimento di idrogeno mediante il processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

7. Impianto per la produzione contemporanea di idrogeno e acido solforico e/o zolfo mediante abbattimento di composti solforati, del tipo comprendente:

a. un elettrofiltro atto a trattenere il particolato proveniente dai fumi prodotti dalla combustione di combustibili solforati;

b. un reattore deNOx alimentato con i fumi uscenti dall'elettrofiltro e con  $\text{NH}_3$ , atto a produrre  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ;

caratterizzato dal fatto che comprende ulteriormente:

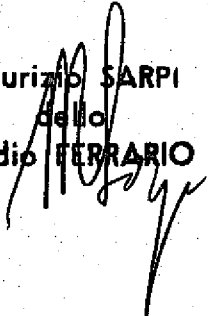
c. un reattore di Bunsen alimentato con i fumi uscenti dal reattore deNOx e con  $\text{H}_2\text{O}$ , atto a produrre  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

d. un reattore di decomposizione dell'HI che viene alimentato con l'HI proveniente dal reattore di Bunsen, atto a produrre  $H_2$ ;

lo iodio recuperato nel reattore di decomposizione dell'HI essendo atto ad essere riciclato nel reattore di Bunsen.

Per il Richiedente,  
il Rappresentante.

Maurizio SARPI  
dello  
Studio FERRARIO



REATTORE DI BUNSEN (NOTO)

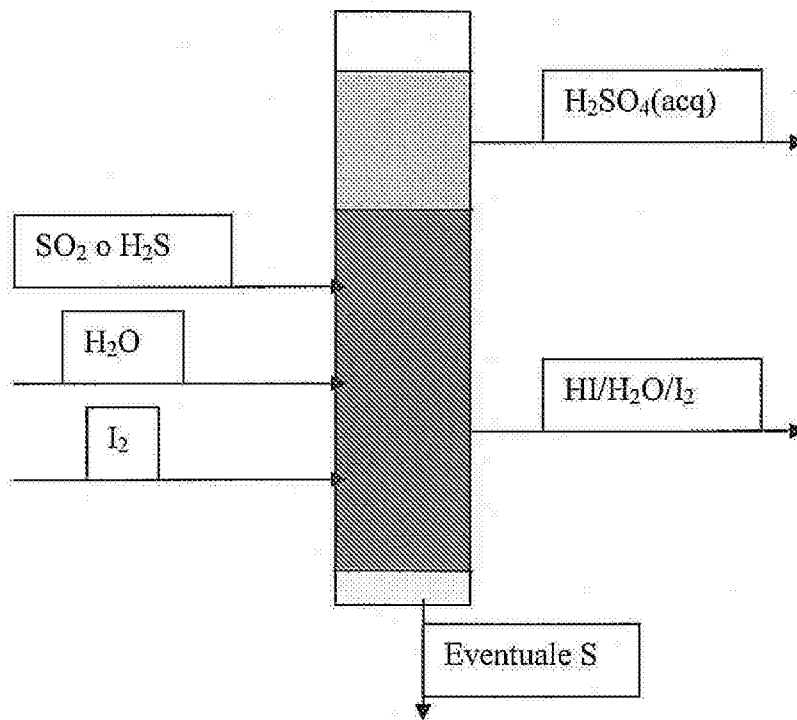


Figura 1

TECNICA NOTA

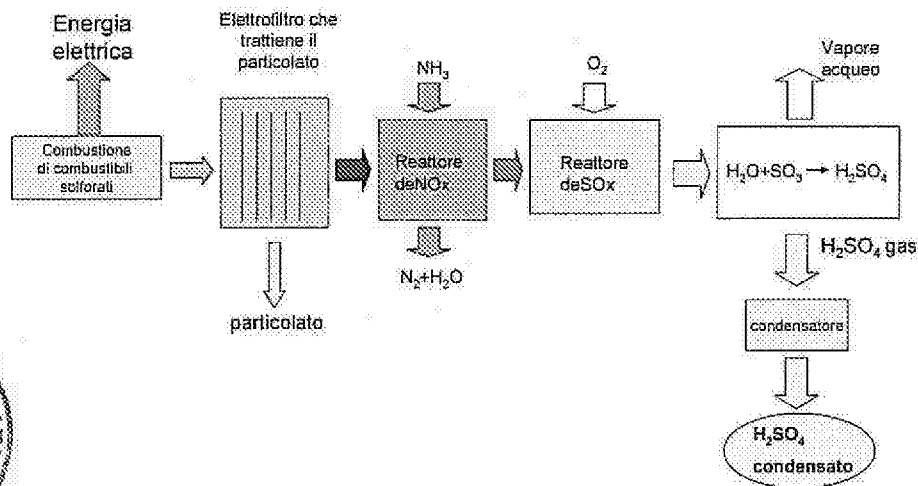
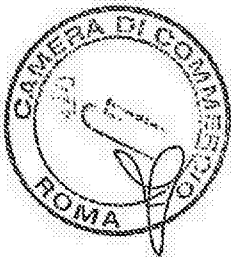


Figura 2



Maurizio SARPI  
Studio FERRARIO

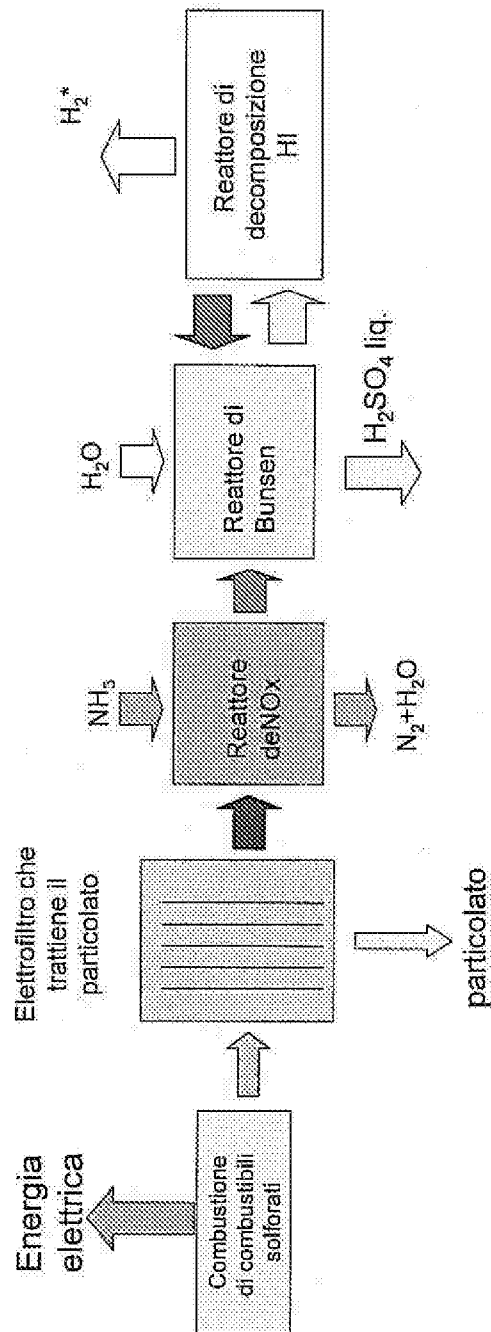
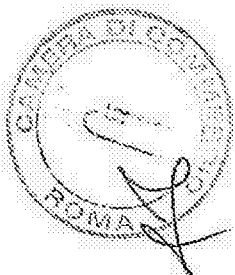


Figura 3



Maurizio SARPI  
Studio FERRARIO