

Abstract

English

This PhD project has been focused on the process intensification of COS hydrolysis, a reaction which stays in the framework of acid gas cleaning and that nowadays drives increasing attention by the petrochemical industry.

The rising economy, the increase of the demand for energy and fuels, and the consequent increase in exploitation of natural resources, have originated growing environmental concerns. Among these, the attention to sulfur contents in fossil fuels has recently received a deep focus. It is well known that most of the sulfur-derived compounds are toxic for human health, and their presence in the atmosphere could be related to the acid rains. The topic plays a key role in modern energy scenario, and it has become an incentive in improving the existent desulfurization technologies. The sulfur compounds are conventionally distinguished in organic and inorganic. Carbonyl sulfide is an organic sulfur compound, whose emissions in the atmosphere have anthropogenic roots in desulfurization processes.

In this PhD project, the problematic of carbonyl sulfide abatement has been addressed, and the existent removal technologies have been discussed, highlighting the limitations of the nowadays processes. The core of this three-years project has been the proposal and investigation of some innovative solutions to overcome the most relevant issues. Considering the present state-of-the-art, the research could provide a noteworthy improvement to the existent technologies. Hence, the shared opinion of the scientific committee of this thesis was to address the aims in two main directions: the development of a catalyst to efficiently conduct this reaction, and the development of a process technology to provide a potentially competitive industrial solution.

Once reached the milestones of finding a low-temperature active formulation, enumerating the criticalities of the process, it was offered a solution to enhance the reaction performances while demonstrating the potentiality of a coupled configuration. An open architecture configuration constituted by a closed box in with the hydrolysis reactor and the absorber were able to work at the same temperature condition was tested, assessing the feasibility of the process integration.

Then, the process intensification of COS hydrolysis was addressed following two different approaches.

On one hand, the optimized formulation was transferred on a structured catalyst, and the advantages that this solution provided to the process were highlighted, demonstrating how the micrometric layer of active phase deposited on the carrier reduces the diffusion limitation typical of this system. Then, the activity of the structured catalyst was investigated in a remarkably wide range of operating conditions, considered the extreme variability of a real tail gas composition. Once the complete overview of the behavior of the catalyst was achieved, the collected data were employed to develop a kinetic model able to predict the performances of the process in a furtherly broad condition spectrum. In addition, the stability of the catalyst was evaluated, pointing out its ability of keeping unvaried performances, despite the formation of sulfates species on the surface due to critical reaction conditions.

Afterwards, the study of COS removal was conducted in liquid phase in presence of an aqueous solution of a customized tertiary amine. The evaluation of the effect of the presence of different packing materials with different shapes was performed. Then, the aging of the amine solution was evaluated in presence of COS and H₂S, and the experimental campaign allowed to observe that the removal in liquid phase goes through an aliquot of physical absorption and a sensible extent of reaction in liquid phase, with the portion of liquid water present in the solution.

Finally, a new experimental setup was designed for evaluating an unexplored technology: a three-phase system for the performance of COS hydrolysis. The system was composed of the structured catalyst – for a fast and efficient conversion of the COS present in a gaseous stream – and the amine solution, in which the catalyst was completely immersed, to continuously subtract the produced H₂S. The feasibility of this application was demonstrated with an outstanding success in the experiments: the three-phase system allowed to completely remove the COS – together with the produced H₂S –

obtaining a clean outlet gas in a single room-temperature operating unit, excellently dwarfing the performances of both the constituting processes.

Italiano

Questo progetto di dottorato è stato indirizzato all'intensificazione di processo dell'idrolisi catalitica di COS, nel contesto più ampio dei processi di gas cleaning che attualmente catturano l'interesse dell'industria, specialmente del settore petrolchimico.

L'insieme di diversi fattori, quali la crescita economica, l'incremento della domanda di combustibili ed energia e il conseguente sfruttamento sempre crescente delle risorse naturali, ha dato origine ad un rinnovato interesse rispetto alla questione ambientale. In particolare, l'abbattimento di composti solforati che derivano dai processi di trattamento di combustibili fossili ha ricevuto negli ultimi anni notevole attenzione. È risaputo, infatti, che i composti contenenti zolfo siano tossici per la salute umana, e pericolosi per l'ambiente in quanto precursori di piogge acide e altre calamità. Convenzionalmente, i composti solforati si suddividono in organici ed inorganici. Il solfuro di carbonile appartiene alla classe dei composti organici dello zolfo, e la sua emissione trova origine prevalentemente nei composti di desolforizzazione.

In questo progetto di dottorato, è stata affrontata la problematica dell'abbattimento del solfuro di carbonile, sono state discusse le principali tecnologie industriali esistenti, e sono stati evidenziati i limiti di ciascuna di esse. Il cuore di questo progetto triennale è stato la proposta e lo studio di fattibilità di una serie di soluzioni impiantistiche innovative, che permettessero di superare i limiti correnti. L'opinione condivisa della commissione scientifica di questo dottorato (accademica e industriale) è stata quella di affrontare il problema dell'intensificazione di processo sotto due punti di vista: lo sviluppo di un catalizzatore efficiente a condurre la reazione a temperature molto basse, e lo sviluppo di una nuova tecnologia di processo per arrivare ad una soluzione potenzialmente competitiva in ambito industriale.

Una volta raggiunto l'obiettivo di individuare la formulazione ottimale, attraverso lo studio di tutte le criticità del processo, è stata offerta una soluzione per migliorare le performance catalitiche accoppiando, in configurazione ad architettura aperta, lo stadio di idrolisi con quello di assorbimento. Entrambi gli stadi sono stati concepiti per lavorare nelle stesse condizioni di temperatura, e la fattibilità di questa configurazione è stata dimostrata attraverso test in scala di laboratorio.

A seguire, la formulazione è stata trasferita su un catalizzatore strutturato, al fine di dimostrare come il layer micrometrico di fase attiva depositato su una struttura adeguatamente selezionata fosse in grado di minimizzare, se non eliminare, le limitazioni alla diffusione tipiche di questo sistema reagente. L'attività del catalizzatore strutturato è stata investigata in un ampio raggio di condizioni operative, considerata l'estrema variabilità di composizione di un tail gas reale. I dati ottenuti da queste analisi sono stati utilizzati per sviluppare un modello cinetico in grado di predire in maniera del tutto affidabile il comportamento del sistema in un range di condizioni ancora più ampio. Inoltre, la stabilità del catalizzatore messo a punto è stata dimostrata attraverso una prova di stabilità di circa 200 h di alimentazione costante e mediante l'uso continuativo del campione per un periodo di tempo lungo 6 mesi.

In un secondo momento, è stato condotto lo studio dei meccanismi di rimozione del COS nella fase liquida, al fine di migliorare le conoscenze di questo sistema per poter ottimizzare il suo accoppiamento con l'idrolisi. La valutazione è stata fatta in presenza di un'ammina terziaria fornita dalla società KT, attualmente in uso in impianti di desolforizzazione industriali. La capacità di rimozione del COS in fase liquida è stata valutata in condizioni fluidodinamiche e di tempi di contatto quanto più vicine possibili a quelle industriali, in presenza di soluzione assorbente sola, o con materiali di riempimento di varie forme e dimensioni per simulare la turbolenza degli assorbitori reali. Si è osservato che l'efficienza di abbattimento è strettamente legata alla fluidodinamica, in quanto dipendente dal tipo di riempimento utilizzato nella colonna. Inoltre, prove di invecchiamento della soluzione assorbente in presenza di alte

concentrazioni di COS hanno anche permesso di separare il contributo della reazione di idrolisi in fase liquida da quello dell'assorbimento fisico del gas.

Infine, è stata messa a punto una nuova configurazione impiantistica per valutare una tecnologia finora totalmente inesplorata in letteratura, ovvero un sistema di rimozione a tre fasi. Con l'idea di sostituire i materiali di impaccamento delle colonne industriali esistenti con dei materiali di impaccamento catalitici preparati ad-hoc, è stata valutata la performance di un sistema costituito dal catalizzatore strutturato, immerso in una soluzione di ammina e attraversato da una corrente di COS. Il potenziale di questa idea è incalcolabile: in un sistema industriale che, ad oggi, riesce ad abbattere circa il 10% del COS alimentato, si potrebbe incrementare l'efficienza di rimozione sfruttando la reazione di idrolisi che avviene sul catalizzatore. Tutto questo, senza utilizzare uno stadio di idrolisi dedicato, e con il contestuale assorbimento dell' H_2S prodotto dall'idrolisi. La fattibilità di questa applicazione è stata dimostrata con uno straordinario successo dagli esperimenti: il sistema a tre fasi, scelte adeguatamente le condizioni di tempo di contatto e temperatura, ha permesso una completa rimozione del COS, permettendo di ottenere un gas senza contaminanti in una singola unità di processo, superando le performances dei singoli processi costituenti.