



Elvira Spatolisano

http://dx.medra.org/10.17374/CI.2025.107.2.84

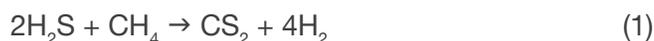
GASP (Group on Advanced Separation Processes & GAS Processing)
 Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”
 Politecnico di Milano
 elvira.spatolisano@polimi.it

NUOVE STRATEGIE PER VALORIZZARE H₂S

La gestione di H₂S è un problema critico, dato il suo crescente contenuto nel gas naturale. Tra le strategie emergenti per l’abbattimento e la simultanea valorizzazione di H₂S, si discutono due alternative, per favorirne lo scale-up industriale: il reforming di H₂S con CH₄ per produrre H₂ e il processo HydroClaus di Eni SpA a dare zolfo e politionati, utilizzabili come fertilizzanti.

A causa del crescente tenore di zolfo nel gas naturale e delle normative ambientali sempre più severe, la gestione dell’idrogeno solforato (H₂S) sta diventando una sfida tecnologica. Gli sforzi della ricerca sono dedicati allo sviluppo di nuovi utilizzi dell’H₂S alternativi ai trattamenti convenzionali, sostenibili ed economicamente vantaggiosi [1, 2]. Queste tecnologie sono molto interessanti perché consentono il simultaneo abbattimento dell’idrogeno solforato, rifiuto altamente tossico, e la produzione di sostanze ad elevato valore aggiunto. H₂S può essere convertito in prodotti a base di idrogeno o zolfo, come mostrato in Fig. 1. Considerando la conversione di H₂S a H₂, tra le varie alternative proposte in letteratura, il processo di *reforming* con metano (si veda la reazione (1)) presenta diversi vantaggi, come l’elevata resa in

idrogeno (per ogni mole di CH₄ reagito, 4 moli di H₂ prodotte) e l’assenza di emissioni dirette di CO₂, a differenza del tradizionale *steam reforming* del metano [3-5].



Lo schema a blocchi del processo è rappresentato in Fig. 2 e prevede una sezione di reazione, a cui vengono alimentati H₂S e CH₄, e una sezione di separazione a valle, per purificare l’idrogeno dai sottoprodotti S₂ e CS₂.

La reazione, fortemente endotermica, deve avvenire in condizioni controllate per evitare la formazione di *coke*. L’analisi dell’equilibrio termochimico ha dimostrato che la deposizione di carbonio in fase di reazione è favorita ad alta pressione e bassa temperatura e dipende dal rapporto H₂S/CH₄ con cui si opera. La presenza di H₂O e CO₂ in alimentazione può intervenire nel minimizzare i depositi solidi, determinando, tuttavia, la coproduzione di CO, COS e altri composti a base di zolfo, da cui l’idrogeno deve essere purificato. Il punto cruciale del processo consiste, oltre che nel controllo della formazione di *coke*, nell’individuare temperatura e pressione sufficientemente basse per l’applicazione della tecnologia su scala industriale.

D’altro canto, nell’ambito della conversione di H₂S in composti a base di zolfo, Eni SpA propone una nuova tecnologia di ossidazione di H₂S, il processo HydroClaus [6, 7]. Esso consiste nell’ossidazione in fase liquida di H₂S da parte di SO₂ (reazioni (2), e (3)), a dare zolfo e politionati in forma colloidale.

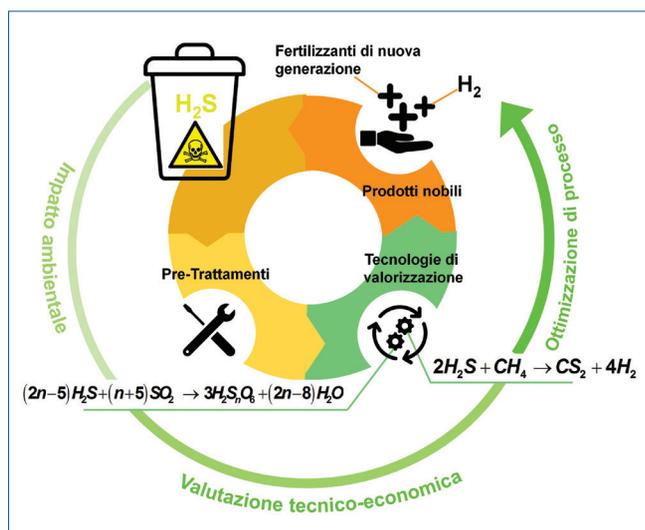


Fig. 1 - Nuove alternative per la valorizzazione di H₂S

A Elvira Spatolisano è stato conferito il premio “Eni Award - Giovane Ricercatore dell’Anno” 2024.

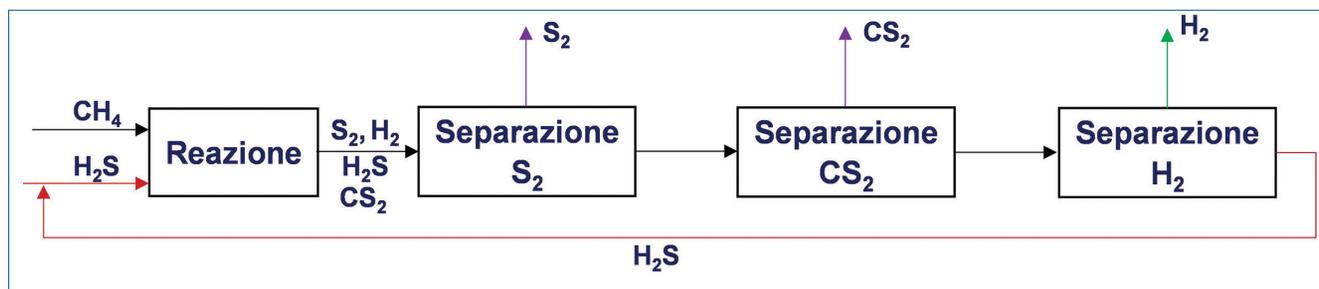
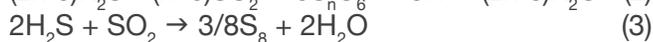


Fig. 2 - Schema a blocchi per il processo di *reforming* di H₂S con metano

Il prodotto di reazione può essere utilizzato come fertilizzante e ammendante per l'agricoltura, anche dove il pH molto alcalino del terreno ne ostacola la coltivazione [9]:



Inoltre, l'effetto combinato di zolfo e politionati è utile per fornire nutrienti alle piante sia a breve che a lungo termine. In aggiunta all'agricoltura, i politionati possono trovare applicazione in diversi ambiti, come nella fresatura chimica del magnesio e delle sue leghe, nella lavorazione dei metalli o nei processi di lisciviazione dell'oro.

Le condizioni operative tipiche del processo sono pressione e temperatura ambiente e pH acido da 3 a 2. Il rapporto tra i reagenti in ingresso H₂S e SO₂ determina la tipologia dei prodotti: zolfo e politionati a catena corta sono prodotti preferenzialmente lavorando in eccesso di H₂S, mentre gli acidi politionici S_nO₆²⁻, con *n* compreso tra 4 e 8, sono i prodotti principali quando SO₂ è il più abbondante [9]. Anche il pH dell'ambiente di reazione influisce sulla natura dei prodotti: all'aumentare del pH, la quantità di zolfo prodotta si riduce e i politionati si accorciano, fino alla formazione del solo tiosolfato a pH>8 [10].

Per dimostrare la fattibilità del processo HydroClaus e in vista della sua industrializzazione, è stata eseguita un'ampia campagna sperimentale su scala di laboratorio.

Le condizioni ottimali di reazione si sono dimostrate essere elevato tempo di residenza e bassa temperatura, per migliorare la stabilità del colloide prodotto. I dati sperimentali, modellati tramite un opportuno schema cinetico [11], hanno confermato la tolleranza alla CO₂ del processo, essendo

l'anidride carbonica inerte nel sistema reagente. A seconda della composizione del gas acido in alimentazione e della tecnologia di addolcimento a monte del recupero dello zolfo, è possibile selezionare il contenuto ottimale di CO₂ per minimizzare il fabbisogno energetico del processo HydroClaus. Conclusa la fase sperimentale, è stata effettuata una valutazione tecnico-economica preliminare per identificare le principali voci di costo della tecnologia ed eventualmente ridurle. Questa analisi ha rivelato che una corretta gestione dell'acqua di processo ha un impatto significativo sui costi operativi. Nella configurazione tradizionale, l'acqua è il mezzo di reazione dell'HydroClaus: i politionati sono prodotti in forma di miscela colloidale di zolfo idrofilo. La separazione del prodotto dalla fase acquosa è un problema tutt'altro che banale, poiché i politionati sono estremamente termolabili: tutte le tecniche di separazione che comportano riscaldamento (come la distillazione o l'evaporazione) non possono essere implementate. Sono state anche testate membrane opportunamente formulate, ma si sono rivelate non applicabili a causa di importanti problemi di sporco. Quindi, nell'ottica di ottimizzare il processo, sono state analizzate le caratteristiche fisico-chimiche del sistema in esame per identificare possibili mezzi di reazione alternativi. Il mezzo di reazione non deve interferire con la cinetica di HydroClaus, ma piuttosto promuovere la formazione dei politionati, consentendone la separazione spontanea. Dopo una massiccia ricerca bibliografica [12-14] e una campagna sperimentale preliminare, sono state selezionate le specie a base di ammine come candidate più promettenti quali solvente di reazione. Per questa versione del processo ottimizzata, è stato messo a punto uno schema di impianto, esemplificato in Fig. 3 tramite un diagramma a blocchi.

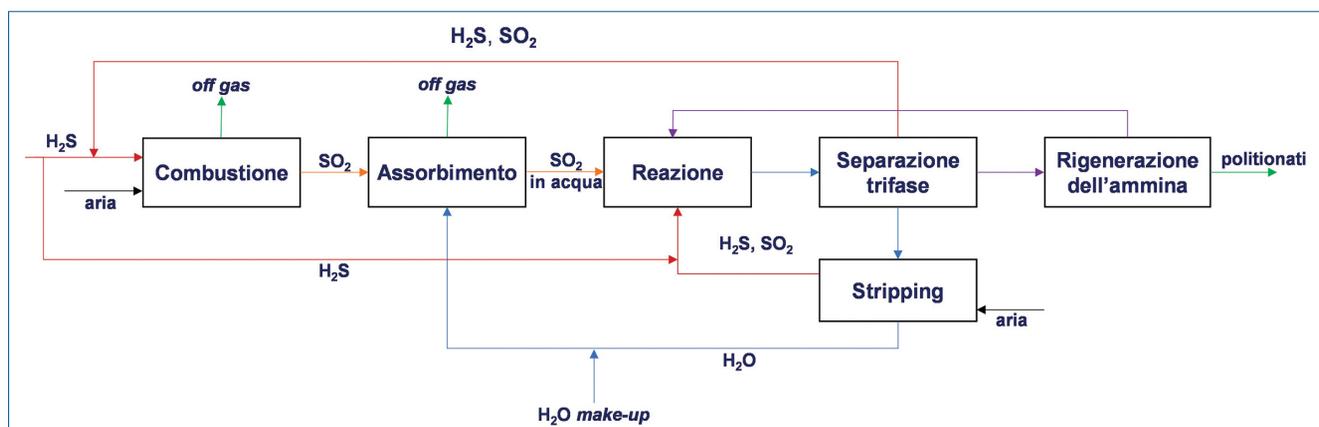


Fig. 3 - Schema a blocchi per il processo HydroClaus

Il processo riceve in alimentazione H_2S e aria ed è responsabile della produzione di zolfo quasi completamente sotto forma di politionati [15]. Lo schema può essere suddiviso in diverse sottosezioni, ciascuna descritta nel seguito:

- *Sezione di combustione*, in cui una parte di H_2S immesso ai limiti della batteria viene convertita in SO_2 mediante ossidazione con aria. L'elevato contenuto entalpico della corrente di aria in uscita dal forno viene recuperato producendo vapore ad alta pressione;
- *Sezione di assorbimento*, in cui il gas ricco di SO_2 viene assorbito con acqua, per produrre una soluzione al 6,2 wt.% (tale concentrazione è limitata per evitare problemi di corrosione);
- *Sezione di reazione*, che riceve in alimentazione il gas ricco di H_2S , la soluzione di SO_2 e l'ammina rigenerata, ciascuno in quantità stechiometriche. Lo studio cinetico della reazione è dettagliato in un'altra pubblicazione [11]. La miscela gas-liquido-liquido in uscita dal reattore viene inviata a separazioni successive;
- *Sezione di separazione e finishing*, composta da un separatore trifase, un'unità di stripping e una sezione di rigenerazione dell'ammina. Il separatore trifase si occupa di separare la fase gassosa, contenente essenzialmente H_2S e SO_2 non reagiti, che viene ricircolata alla sezione di combustione, dalla fase acquosa, successivamente purificata mediante strippaggio con aria, e dalla fase organica, in cui è disciolto il prodotto. Quest'ultima viene purificata nella sezione di rigenerazione dell'ammina. Lo stripping consente di separare il gas disciolto, ricircolato alla sezione di reazione, dalla fase liquida, acqua quasi pura, che viene re-

stituita alla torre di assorbimento. Nella sezione di rigenerazione dell'ammina, attraverso un sistema di resine a scambio ionico, si recupera l'idrossido di ammonio, ricircolato alla sezione di reazione, mentre il prodotto (miscela di politionati), è stoccato per essere commercializzato.

Le prestazioni del processo sono state analizzate in termini di bilanci di materia e di energia ed emissioni di CO_2 .

Dal punto di vista del bilancio materiale, non sono richieste sostanze chimiche di particolare valore: oltre alla corrente di gas acido da trattare, si alimentano solo aria e acqua ai limiti di batteria. Il recupero complessivo di zolfo soddisfa i più alti standard dei processi di *sulfur recovery* all'avanguardia. Il gas di scarico in uscita dall'assorbitore è abbastanza pulito da poter essere sfiato senza incenerimento. Si osserva una significativa produzione di vapore ad alta pressione a valle del bruciatore, che è un ulteriore vantaggio della tecnologia. Per quel che riguarda il bilancio energetico, non sono richiesti particolari riscaldamenti o raffreddamenti. Il fluido di servizio da utilizzare è acqua di raffreddamento o, al più, aria. Solo il consumo di energia elettrica incide in modo non trascurabile sui costi operativi del processo. Esprimendo i consumi energetici in termini di emissioni di CO_2 equivalente, l'HydroClaus si è rivelato notevolmente sostenibile dal punto di vista ambientale. Il processo mostra emissioni nette di CO_2 equivalente negative. Ciò significa che, anche se il processo rilascia una parte di CO_2 nell'atmosfera (*i.e.*, quella eventualmente presente in alimentazione assieme a H_2S), il vapore prodotto in caldaia compensa questo contributo. Inoltre, poiché è necessaria



Fig. 4 - Pro e contro delle tecnologie di valorizzazione di H₂S analizzate

solo energia elettrica, ci si aspetta un'ulteriore riduzione delle emissioni indirette di CO₂, se le fonti rinnovabili possono essere sfruttate a tale scopo. In conclusione, la Fig. 4 riassume i pro e contro, dal punto di vista tecnico, delle due tecnologie discusse. Entrambe le alternative, sebbene necessitino di ulteriori approfondimenti, si sono dimostrate interessanti per l'implementazione a livello industriale. Ispirandosi agli obiettivi di sviluppo sostenibile, i processi discussi consentono di convertire un inquinante tossico in prodotti ad elevato valore aggiunto, seguendo i principi dell'economia circolare. L'economia circolare è fondamentale per affrontare le sfide ambientali del nostro tempo: la valorizzazione dei rifiuti può essere d'aiuto per soddisfare la crescente domanda senza esaurire le risorse naturali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Y.H. Chan, A.C.M. Loy *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2023, **458**, 141398.
- [2] Y.H. Chan, S.S.M. Lock *et al.*, *Environ. Pollut.*, 2022, **314**, 120219.
- [3] A.G. De Crisci, A. Moniri *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 1299.
- [4] E. Spatolisano, G. De Guido *et al.*, *J. Cleaner Prod.*, 2022, **330**, 129889.
- [5] E. Spatolisano, G. De Guido *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2022, **47**, 15612.
- [6] A. R. de Angelis, P. Pollesel, Patent number

WO2019092671A1, 2019.

- [7] A.R. de Angelis, M. Palazzina *et al.*, Patent number US20070160523A1, 2005.
- [8] H. Wackenroder, *Arch. Pharm.*, 1846, **97**, 272.
- [9] E. Spatolisano, L.A. Pellegrini *et al.*, *ACS Omega*, 2021, **6**, 26140.
- [10] R. Barbieri, U. Croatto, *La ricerca scientifica*, rendiconti A. 1964, anno 34, 4.
- [11] E. Spatolisano, L.A. Pellegrini *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, 2022, **250**, 117403.
- [12] V.V. Smolyaninov, *Russ. J. Gen. Chem.*, 1971, **41**, 937.
- [13] N.P. Volynskii, N.K. Druzhinina, *Russ. J. Gen. Chem.*, 1966, **2**, 587.
- [14] N.P. Volynskii, V.V. Smolyaninov, *Russ. J. Gen. Chem.*, 1963, **33**, 1456.
- [15] E. Spatolisano, G. De Guido *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2023; **11**, 6081.

Novel H₂S Valorization Strategies

H₂S management is a critical issue, due to its increasing content in natural gas. Among the emerging strategies for the H₂S abatement and its simultaneous valorization, two alternatives are discussed in view of favoring their industrial scale-up: the H₂S methane reformation, to give H₂, and Eni SpA's HydroClaus process, to give polythionates, to be used as fertilizers.