

116

X CONGRESSO INTERNAZIONALE DI CHIMICA

19

G. NATTA E R. RIGAMONTI

La gasificazione con ossigeno
di combustibili italiani

ESTRATTO DAGLI

ATTI DEL X CONGRESSO INTERNAZIONALE
DI CHIMICA - ROMA, 15-21 MAGGIO 1938-XVI

VOL. IV.

ROMA
TIPOGRAFIA EDITRICE ITALIA
CORSO UMBERTO I, 21
1939-XVII

La gasificazione con ossigeno di combustibili italiani

G. NATTA e R. RIGAMONTI (ITALIA).

Il gas d'acqua ed in particolare quelle miscele di ossido di carbonio e di idrogeno che contengono una percentuale di idrogeno all'incirca doppia di quella di ossido di carbonio, hanno assunto oggi una importanza veramente notevole, come prodotto di partenza per alcune sintesi organiche di vasta applicazione industriale.

La sintesi del metanolo e di altri alcoli e dei loro derivati (quali la formaldeide ed i suoi numerosi prodotti di condensazione) ed inoltre la sintesi degli idrocarburi paraffinici col processo Fischer, richiedono delle quantità colossali di ossido di carbonio ed idrogeno.

Basti accennare al fatto che la potenzialità dei soli impianti italiani di metanolo sintetico si avvicina alle 40 tonn./giorno, richiedendo perciò oltre 100.000 m³/giorno di un particolare gas d'acqua, ricco di idrogeno, poverissimo di inerti (azoto e metano) ed esente di composti solforati.

La sintesi Fischer, affermata già profondamente in Germania, richiede per una produzione di 100.000 tonn./anno di cogasina circa 1 miliardo di m³ di gas d'acqua, esente di composti solforati. Inoltre nella

stessa Germania diverse centinaia di milioni di m³ di gas d'acqua all'anno vengono assorbiti dalla sintesi del metanolo ed anche più negli S.U.A. dove tale sintesi è applicata oggi su scala ancora maggiore; senza contare il gas d'acqua di minor purezza usato per altre sintesi ed altre lavorazioni. Basti accennare che una sola fabbrica tedesca della I.G. produce oltre 3 miliardi di mc. di gas d'acqua all'anno.

Di fronte a produzione di tale ordine di grandezza assume una notevole importanza il problema delle materie prime e dei metodi di gasificazione.

Il carbone coke, che per la sua povertà di materie volatili meglio si presterebbe alla produzione di un gas d'acqua povero di inerti risulta una materia prima relativamente troppo costosa ed oggi disponibile solo in quantità relativamente limitate, dati gli altri usi di tale prezioso combustibile. E' per questo che per la produzione di gas da usarsi per sintesi chimiche ci si orienta oggi verso l'impiego di carboni poveri (come certe ligniti) che male si prestano ad altre utilizzazioni dirette come combustibili e che possono ricevere solo attraverso alla gasificazione una utilizzazione razionale.

I processi però di gasificazione a fase distinta del semicoke di lignite ed altri basati sulla crackizzazione delle materie volatili nelle zone calde dello stesso generatore, richiedono impianti molto costosi ed in pratica un notevole consumo di combustibile.

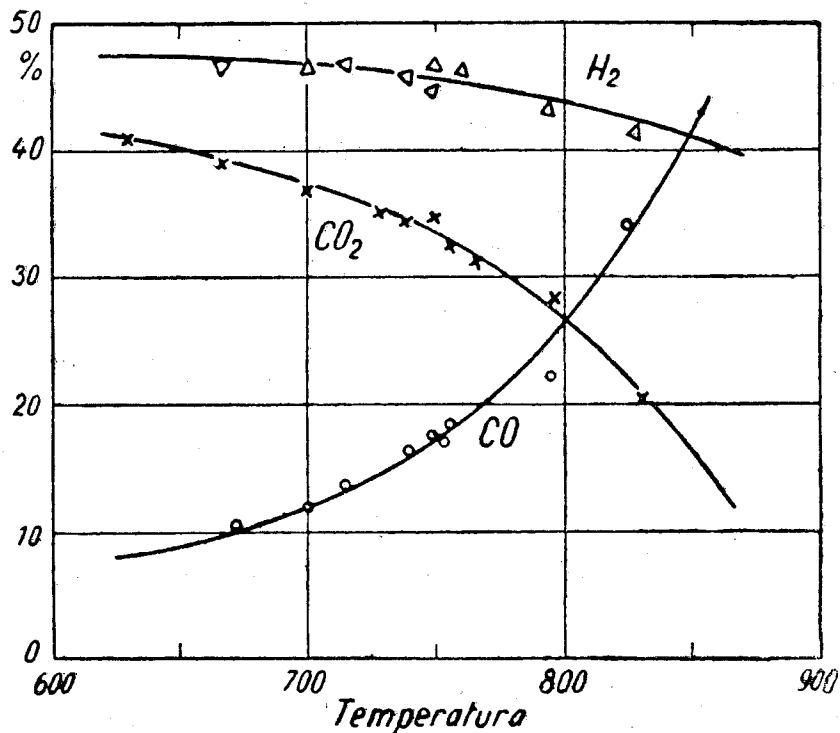
Tali processi a fasi distinte presentano inoltre l'inconveniente di fornire dei gas, che contengono notevoli percentuali di componenti inerti e che, se pure possono prestarsi a delle sintesi a bassa pressione come quella Fischer, male si adattano alle sintesi sotto alta pressione che richiedono gas particolarmente puri. Questi procedimenti possono venire applicati nei paesi ricchi di combustibili perchè sacrificano, allo scopo di ottenere un gas puro, quasi esente di azoto e metano, un forte quantitativo di combustibile, abbassando la resa della fase utile di gasificazione. Mentre per tali paesi un consumo di 0,8 kg. di coke o di 1,5-2 kg. di lignite per mc. di gas d'acqua può essere accettato, tali consumi diventano proibitivi per chi dispone di riserve di combustibile relativamente limitate.

Si è dovuto perciò da noi impostare il problema della produzione di gas d'acqua in modo da ridurre il consumo delle materie prime. E' per questo che, disponendo in alcune località di ossigeno, sottoprodotto di altre lavorazioni (ammoniaca sintetica) si utilizza, già da un decennio, l'ossigeno per la gasificazione di coke o di carbone di legna per la produzione di un'unica fase di gas poveri di inerti e contenenti il doppio volume di idrogeno rispetto a quello di ossido di carbonio.

I principali vantaggi della gasificazione con ossigeno, sono i seguenti :

1) Migliore utilizzazione termica del calore di combustione, che non va parzialmente disperso nel riscaldare masse inerti di azoto.

2) Notevole purezza dei gas; assenza quasi completa di azoto e metano, gas questi nocivi, perchè, nel ciclo di circolazione dei gas compressi, si accumulano, abbassando la pressione parziale dei gas reagenti con diminuzione della potenzialità produttiva degli apparecchi di catalisi.



Gasificazione con ossigeno.
Composizione del gas in funzione della temperatura.

3) Piccola spesa di impianto e semplicità grandissima di esercizio, evitandosi la discontinuità dei processi di gasificazione con aria a fasi distinte.

La composizione del gas e quindi il rapporto CO : H₂ si può facilmente variare con l'aumentare della temperatura di gasificazione, che varia in funzione del rapporto tra ossigeno e vapore ⁽¹⁾.

Per determinati rapporti tra questi si è ottenuto infatti, con carboni sufficientemente reattivi, direttamente e senza ricorrere alla conversione, dei gas contenenti idrogeno in percentuale doppia dell'ossido di carbonio. Un paragone tra le diverse produzioni ed i diversi consumi che si hanno

⁽¹⁾ G. NATTA ed M. STRADA, Gior. Chim. Ind. Appl., 14, 76 (1932); G. NATTA, Brev. It. 357.459. (11-1-1928).

gasificando con ossigeno e vapore, piuttosto che a fasi distinte, è dato dalla seguente tabella :

	Produzione per tonnellata di carbone			Consumo per mc. di CO + H ₂		
	Gas totale mc.	CO + H ₂ mc.	Ca-trame anidro kg.	O ₂ mc.	Carbone kg.	Vapore kg.
Gasificazione con ossigeno :						
<i>Combustibile :</i>						
Carbone di legna	2.500	1.750	—	0,21	0,57	1,0
Coke	3.000	2.100	—	0,25	0,48	1,7
Antracite	3.100-3.200	2.400	—	0,21	0,42	1,4
<i>Carboni sardi :</i>						
Seulli	1.900	1.200-1.300	—	0,23	0,8	2,4
Bacu-Abis	1.000-2.000	800-1.000	70-80	0,35	1,1	2,0
Gasificazione a fasi distinte :						
<i>Combustibile :</i>						
Coke	1.900-1.700	1.300-1.400	—	—	0,74	—

Sino ad oggi gli impianti di gasificazione con ossigeno si erano limitati da noi ad utilizzare l'ossigeno sottoprodotto di altre lavorazioni (produzione di azoto per rettificazione dell'aria liquida, produzione di idrogeno per elettrolisi dell'acqua). La loro localizzazione risultava quindi imposta da quella di dette lavorazioni.

Qualora invece si vogliano utilizzare dei combustibili poveri, ad es. ligniti, che non consentono spese di trasporto, si deve necessariamente prendere in considerazione la gasificazione in località vicine a quella di estrazione, e quindi creare una apposita produzione di ossigeno. Il prezzo di costo dell'ossigeno, una volta notevole, perchè nei vecchi impianti era fortemente gravato dalla spesa di essiccamento e di decarbonatazione dell'aria, prima ottenute per via chimica, oggi invece più semplicemente per via fisica, si riduce a circa L. 0,12-0,15 al mc. comprese le spese di esercizio, manutenzione e ammortamento in 10 anni degli impianti, disponendo di energia a 5-10 centesimi al Kwh. Tenuto conto che occorrono da 0,13 a 0,18 mc. di ossigeno per ottenere 1 mc. di gas d'acqua, l'incidenza di quello sul prezzo di questo è di circa 2 cent./mc. e risulta quindi trascurabile di fronte ai vantaggi realizzati.

Tali bassi costi dell'ossigeno si sono potuti realizzare coi nuovissimi impianti, sopprimendo i fasci tubolari dei recuperatori termici, sostituendoli con riempimenti alternativamente investiti di gas freddi e caldi.

Per la liquefazione dell'aria basta oggi comprimere la massima parte di questa ad una pressione di 4,3 atm. ed il consumo di energia si riduce oggi nei nuovissimi grossi impianti a soli 0,48 Kwh./mc. di ossigeno al 98 % e per ossigeno al 90 % di purezza il fabbisogno di energia scende a soli 0,41 Kwh. ⁽²⁾.

Nel caso della gasificazione di combustibile contenenti materie volatili, l'impiego del tipo di gasogeno adottato da noi precedentemente per la gasificazione con ossigeno di combustibili esenti di materie volatili, avrebbe portato alla produzione di gas ricchi in metano ed altri idrocarburi. Si era pensato in un primo tempo di gasificare dei semicoke di lignite, ma notevoli difficoltà di carattere pratico si oppongono ad una realizzazione industriale: innanzitutto il costo di impianto e di esercizio della distillazione a bassa temperatura; inoltre la scarsa resistenza meccanica del semicoke e la sua irregolarità di pezzatura, che male si prestano alla alimentazione di un gasogeno a produzione intensa; infine il bilancio termico poco favorevole dato che per la distillazione a bassa temperatura occorre bruciare tutto il gas di distillazione e ciò nel caso più favorevole che si disponga di una lignite non troppo umida.

Poichè in molti casi il semicoke diventa friabile dopo raffreddamento, il poterlo gasificare immediatamente dopo la distillazione delle materie volatili eviterebbe questo inconveniente ed inoltre migliorerebbe il bilancio termico complessivo.

Noi abbiamo applicati tali concetti in una serie di prove di carattere semi-industriale effettuate con un gasogeno ad ossigeno della potenzialità di 200 mc./h. di gas. Tale gasogeno contiene superiormente una camera di distillazione riscaldata dal calore sensibile posseduto dai gas stessi di gasificazione provenienti dalla zona inferiore del gasogeno, ed aperta in basso, in modo da permettere lo scarico automatico e continuo del semicoke ottenuto nella camera superiore di gasificazione.

Data la costanza di temperatura delle diverse zone del generatore, dovuta al fatto che la gasificazione è condotta in modo continuo, mediante soffiamento di una miscela a composizione costante di ossigeno e vapore, il problema della costruzione della camera di distillazione è risultato molto semplificato, rispetto a quello che si avrebbe nella gasificazione a fasi distinte. Nel nostro caso infatti potendosi mantenere la temperatura entro un intervallo bene definito è stato possibile usare, per la trasmissione del calore, pareti metalliche.

Il gas di distillazione viene estratto dalla zona superiore di distillazione alimentata dal combustibile fresco. Questo riscaldato sino ad oltre

⁽²⁾ B. WAESER, Chem. Ztg., 61, 215 (1937).

500° giunge nella zona di gasificazione ed il gas prodotto è convogliato in uno spazio anulare che avvolge la camera di distillazione. Regolando le rispettive erogazioni delle tubazioni di uscita dei gas di distillazione e gasificazione, si possono ottenere composizioni diverse dei gas prodotti:

1) Facendo passare tutto il gas di gasificazione nella zona di distillazione si ottiene un gas unico che indichiamo come gas totale.

2) Facendo passare tutto il gas di distillazione verso il basso attraverso la zona di gasificazione si crakizzano in parte gli idrocarburi presenti, ottenendo un gas meno ricco di questi che nel caso precedente.

3) Regolando più o meno le aperture delle due saracinesche si può separare più o meno completamente il gas di distillazione da quello di gasificazione in modo da ottenere l'uno o l'altro più o meno puri.

Nelle tabelle che seguono sono raccolti alcuni dati relativi alla gasificazione di alcuni combustibili sardi: il carbone di Seulli, povero di materie volatili e quello di Bacu-Abis ricco di materie volatili.

TABELLA I.

ANALISI DEI CARBONI IMPIEGATI.

TIPO DI CARBONE	Umidità	Sostanze volatili	Zolfo	Ceneri	Potere calorifico
Carbone di Seulli	5,3 %	9,5 %	0,8 %	20,6 %	7026 cal.
Lignite di Bacu-Abis	4,0 »	46,1 »	9,1 »	19,6 »	5951 »

TABELLA II.

GASIFICAZIONE DEL CARBONE DI SEULLI (Disposizione I).

Produzione di gas: circa 700 mc/h/mq di griglia; 1,9 mc/kg di carbone.

Consumi: di ossigeno circa 0,15 mc/mc di gas prodotto;

di vapore circa 1,6 kg/mc di gas prodotto.

TEMPERATURA	Composizione del gas totale			
	780-790°		820-840°	
H ₂ S + CO ₂	29,2	31,9	25,4	27,1
O ₂	0,5	0,3	0,4	0,1
CO	24,1	22,8	23,6	23,4
H ₂	40,1	40,4	44,2	45,4
CH ₄	0,6	0,1	0,2	0,5
N ₂	4,3	4,5	4,2	2,7

TABELLA III.

GASIFICAZIONE DELLA LIGNITE DI BACU-ABIS.

Gasificazione secondo lo schema 1), mescolando il gas di distillazione col gas di gasificazione (temperatura media 800°):		Prova a forte produzione di gas		Prova a bassa produzione di gas			
Produzione oraria di gas totale		420 mc/h/mq grigl.		240 mc/h/mq grig.			
Produzione di gas totale, circa		1,9 mc/kg.		1,95 mc/kg.			
Composizione media del gas (*):							
CO ₂ + H ₂ S		35,5		38,9			
O ₂		0,4		0,4			
CO		10,6		10,1			
H ₂		40,6		41,2			
CH ₄		6,9		8,5			
N ₂ (per diff.)		4,8		0,7			
Gasificazione secondo lo schema 3) con separazione di parte del gas di gasificazione dal gas di distillazione:							
Temperatura media di gasificazione		740°		840°		840°	
Rapporto tra i volumi dei gas provenienti dalle zone di dist. e di gasificaz.		1/1,3		1/0,5		1/2,2	
Composizione del gas (*)	dist.	gasif.	dist.	gasif.	dist.	gasif.	
H ₂ S + CO ₂	34,7	33,8	33,5	35,1	35,5	33,3	
O ₂	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2	0,4	
CO	11,3	12,0	13,6	15,3	8,9	15,9	
H ₂	40,2	43,8	39,0	44,8	39,1	44,2	
CH ₄	10,1	5,8	4,6	1,9	6,2	1,9	
N ₂ (per diff.)	3,0	3,3	8,9	2,7	10,0	3,3	
Dal gas di distillazione si è avuta una notevole separazione di catrame, in ragione di circa 0,10-0,13 kg/kg. di carbone gasificato.							
Il consumo di ossigeno è stato un po' inferiore ai 0,15 mc/mc. di gas prodotto, in media, quello di vapore si aggira sui 0,85 kg/mc. di gas totale.							

(*) Non sono presi in considerazione gli idrocarburi superiori che sono assenti nel gas di gasificazione, e sono ridotti a meno dell'1 % nel gas di distillazione (o nel gas totale) perchè diluito con notevole volume di gas di gasificazione.

Nel caso del carbone di Seulli si è potuto ottenere un gas unico contenente meno dell'1 % di metano ed un rapporto di 2 tra idrogeno ed ossido di carbonio con una produzione di circa 700 mc./h/mq. di griglia, ed un consumo di 0,55 kg. di carbone/mc. di gas d'acqua e di 0,15 mc. di ossigeno e di 1,6 kg. di vapore.

Col carbone di Bacu-Abis mantenendo un rapporto di 1 : 2,2 tra il gas erogato dalla zona di distillazione e quella di gasificazione, si è ottenuto un gas contenente da 2 a 3 volumi di idrogeno per ogni volume di ossido di carbonio e meno del 2 % di metano nel gas di gasificazione. Il consumo

di ossigeno è stato inferiore a 0,15 mc. quello di vapore sui 0,85 kg./mc. di gas totale.

Nella gasificazione del Bacu-Abis si è avuto per raffreddamento del gas di distillazione una notevole separazione di catrame in ragione di 10-13 Kg./quintale di carbone. Tale catrame contiene il 30 % di umidità, il 3,6 % di zolfo ed ha un potere calorifico di 6300 cal.

Il semicoke del Bacu-Abis proveniente dalla zona di distillazione si presenta abbastanza compatto e resistente. Contiene circa il 20 % di materie volatili, il 7,3 % di zolfo, il 34 % di cenere ed ha un potere calorifico di 5650 calorie.

Questo processo di gasificazione con ossigeno, che ha permesso di ottenere anche con combustibili ricchissimi di materie volatili, quale è il Bacu-Abis, la produzione di un gas poverissimo di metano ed inoltre di recuperare una notevole quantità di catrame, può essere considerato come uno dei più semplici procedimenti di valorizzazione delle ligniti allo scopo di produrre gas da impiegarsi per sintesi organiche.

R I A S S U N T O .

Vengono comunicati i risultati di alcune prove di gasificazione continua su scala semiindustriale, di carboni contenenti materie volatili, a bassa temperatura e con miscele di ossigeno e vapore, secondo un processo applicato già dagli AA. dal 1928 a carboni poveri di sostanze volatili.

I carboni di Seulli hanno fornito un gas d'acqua molto puro (1,9 mc./kg.) che si presterebbe bene per sintesi chimiche (metanolo, alcoli superiori, benzina Fischer ecc. e per la produzione di idrogeno, per conversione, per la produzione di ammoniaca sintetica).

Le ligniti di Bacu-Abis furono gasificate in uno speciale gasogeno appositamente adattato che permette la separazione del gas di distillazione da quello di gasificazione del semicoke che si forma nel gasogeno stesso. Per raffreddamento del gas di distillazione, che contiene una parte di gas di gasificazione (in totale 600 mc./T., con un potere calorifico di 2400-2700 Cal./mc.) si ottengono 70 kg. di catrame anidro per Tonn. di lignite. Il gas di gasificazione (1300 mc./T.) contiene solo piccole percentuali di metano e di azoto.

I processi di gasificazione con ossigeno a bassa temperatura consentirebbero di gasificare anche combustibili più poveri e di ottenere, senza conversione, miscele di gas che corrispondono ad un alto rapporto H_2/CO (= 2 e più), adatte per sintesi organiche.