



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Sperimentazione di sistemi di campionamento e analisi del tar

A. Orsini, F. Ferrara, A. Plaisant, M. Fadda, D. Multineddu



Report RdS/2011/233

SPERIMENTAZIONE DI SISTEMI DI CAMPIONAMENTO E ANALISI DEL TAR

A. Orsini, F. Ferrara, A. Plaisant, M. Fadda, D. Multineddu (Sotacarbo)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

**PIATTAFORMA PILOTA
PER LA PRODUZIONE E IL TRATTAMENTO DEL SYNGAS DA CARBONE**

PROGETTO DI RICERCA CERSE 3^a ANNUALITÀ

**OR 2: SPERIMENTAZIONE E OTTIMIZZAZIONE DEI SISTEMI DI PULIZIA E
TRATTAMENTO A FREDDO DEL SYNGAS**

RELAZIONE TECNICA

**SPERIMENTAZIONE DI SISTEMI DI CAMPIONAMENTO
E ANALISI DEL TAR**

		PROGETTO DI RICERCA CERSE 3	
Rev.	Data		
0	30.09.2011	Alessandro Orsini Francesca Ferrara Alberto Plaisant Marcella Fadda Diana Multineddu	

Premessa

Il presente documento è riferito alle attività indicate nell'allegato tecnico all'Accordo di collaborazione tra ENEA e Sotacarbo "Studi e sperimentazione di sistemi e tecnologie applicate ad impianti di produzione energetica da carbone equipaggiati con cattura e sequestro della CO₂".

In particolare, nell'ambito dell'obiettivo OR2 "Sperimentazione di sistemi di campionamento e analisi del TAR" sono previsti dei test sperimentali sull'impianto pilota per il campionamento e l'analisi dei composti classificabili come TAR.

Indice

Premessa	2
1. Introduzione	4
2. Descrizione del sistema di campionamento del TAR	5
3. Test di campionamento TAR effettuati	12
4. Descrizione del sistema di analisi del TAR	16
5. Analisi dei campioni al GC	19

Sperimentazione di sistemi di campionamento e analisi del TAR

1. Introduzione

Nell'ambito delle attività di sviluppo sui processi di gassificazione e trattamento del syngas per la produzione di idrogeno e energia elettrica a emissioni ridotte di agenti inquinanti e anidride carbonica, tra dicembre 2010 e luglio 2011 è stata condotta una campagna sperimentale sul campionamento e analisi del TAR presente nel syngas prodotto nel reattore di gassificazione. Tale attività sperimentale è stata condotta tramite il sistema di campionamento e analisi acquisito lo scorso anno e descritto nel documento "Sistema di campionamento e analisi del TAR" del 30 settembre 2010.

Il presente rapporto riporta, dopo una breve descrizione dei due distinti sistemi di campionamento e di analisi, una sintesi e un'analisi critica dei risultati ottenuti nelle sperimentazioni eseguite e una descrizione delle problematiche riscontrate con le possibili migliorie impiantistiche adottabili per il perfezionamento del sistema di campionamento e analisi.

2. Descrizione del sistema di campionamento del TAR

In accordo con la definizione dell'ECN (Energy research Centre of the Netherlands), con il termine TAR vengono compresi tutti i composti organici aventi un peso molecolare superiore a quello del benzene. L'ECN utilizza inoltre un sistema di sei classi per raggruppare i diversi composti presenti nel TAR, come riportato nella tabella seguente:

Class	Type	Examples
1	GC undetectable tars.	biomass fragments, heaviest tars (pitch)
2	Heterocyclic compounds. These are components that generally exhibit high water solubility.	phenol, cresol, quinoline, pyridine
3	Aromatic components. Light hydrocarbons, which are important from the point view of tar reaction pathways, but not in particular towards condensation and solubility.	toluene, xylenes, ethylbenzene (excluding benzene)
4	Light polyaromatic hydrocarbons (2-3 rings PAHs). These components condense at relatively high concentrations and intermediate temperatures.	naphthalene, indene, biphenyl, anthracene
5	Heavy polyaromatic hydrocarbons (≥ 4 -rings PAHs). These components condense at relatively high temperature at low concentrations.	fluoranthene, pyrene, crysene
6	GC detectable, not identified compounds.	unknowns

Il TAR viene prodotto dalla gassificazione del carbone (e di eventuali altri combustibili come ad esempio biomasse) e si ritrova in fase gassosa nel syngas. A seguito del raffreddamento del gas, tali composti condensano e si ritrovano in fase liquida: è perciò necessario rimuoverli a valle del gassificatore assieme a ceneri e particolato. Nell'impianto pilota a valle del gassificatore è presente uno scrubber destinato alla rimozione di polveri, particolato e TAR, oltre che a raffreddare il syngas prodotto. L'individuazione della concentrazione e della qualità dei composti classificabili come TAR presenti nel syngas sono necessarie per l'ottimizzazione dei processi di depurazione posti a valle del gassificatore. Per questo motivo è stato progettato e definito un sistema di campionamento e di analisi del TAR, di seguito descritto.

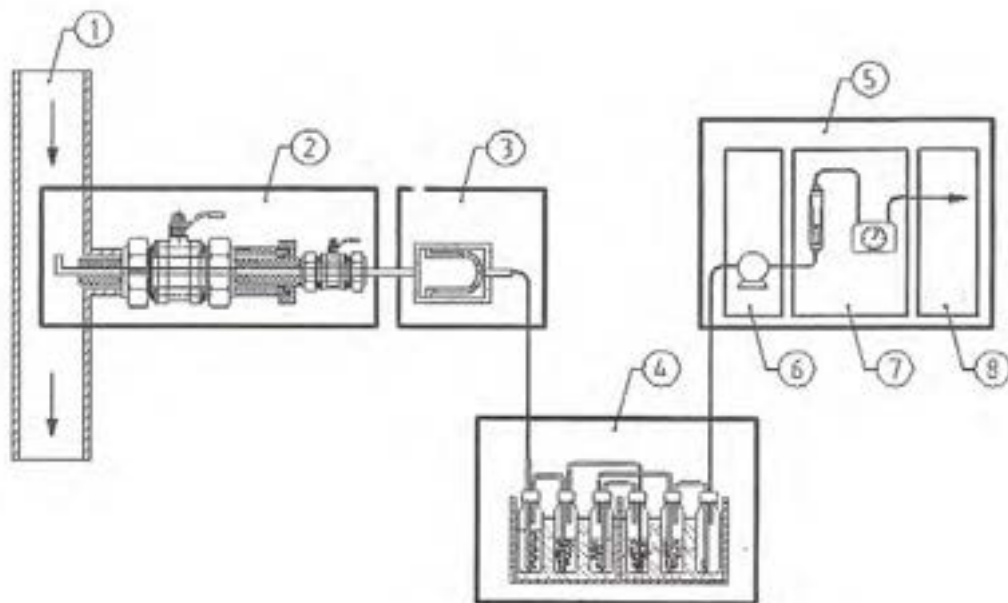
Il campionamento del gas al fine di separare e raccogliere il TAR può essere effettuato in quattro diversi punti dell'impianto:

- a valle del gassificatore;
- a valle dello scrubber;
- a valle del primo stadio di desolforazione;
- a valle del precipitatore elettrostatico.

In questo modo è possibile sia conoscere la quantità di TAR presente nel syngas, sia stabilire se i sistemi di separazione del TAR a valle del gassificatore (scrubber e precipitatore elettrostatico in particolare) abbattano efficacemente tali composti e garantiscano una concentrazione del TAR compatibile con l'utilizzo del syngas nei sistemi a valle della sezione di lavaggio e depolverazione.

Il principio di utilizzo del metodo adottato per il campionamento del syngas è basato sull'estrazione discontinua di un campione rappresentativo di gas contenente composti organici (TAR) e particelle solide (polveri e/o particolato) in condizioni isocinetiche. La determinazione della concentrazione dei composti classificabili come TAR nel gas prodotto avviene, dopo il loro campionamento, tramite un'opportuna analisi condotta al gas cromatografo.

Il sistema di campionamento adottato è schematizzato nella fig. 2 ed è costituito da quattro differenti moduli. Nel primo modulo avviene un pre-condizionamento del gas che viene raffreddato e ridotto di pressione, grazie ad un sistema di valvole, ugelli e alla linea di campionamento vera e propria. Tale sezione è collegata ad un secondo modulo costituito da un filtro riscaldato che permette la raccolta e separazione delle particelle solide (polveri e/o particolato) presenti nel gas campionato.



Key

- 1 Gasflow
- 2 Module 1
- 3 Module 2
- 4 Module 3
- 5 Module 4
- 6 Sub-module 4.1
- 7 Sub-module 4.2
- 8 Sub-module 4.3

Fig. 1 – Schema semplificato del sistema per il campionamento del TAR

Successivamente si ha la sezione di separazione e raccolta del TAR vera e propria: le condizioni di campionamento prevedono l'utilizzo di due serie di bottiglie a gorgogliamento poste in due contenitori separati, uno con liquido tenuto a bassa temperatura ed un secondo con liquido a temperatura ambiente. Entrambi i gruppi di flaconi servono per catturare le diverse tipologie di composti classificabili come TAR, a seconda della loro differente natura chimica e solubilità; inoltre i gorgogliatori immersi nel liquido refrigerante garantiscono anche la condensazione dell'umidità presente nel gas. Come solvente organico si utilizza alcool isopropilico e ciascun gorgogliatore ne contiene circa 100 ml. La linea di campionamento prevede inoltre che il sistema di aspirazione sia integrato con un misuratore volumetrico a secco del gas campionato tramite rotametro. Tale modulo è inoltre provvisto della sezione per l'essiccazione del gas.

L'aspirazione del gas viene effettuata tramite l'utilizzo di una sonda portatile riscaldata (fig. 3) che può essere manualmente inserita nei punti di campionamento suddetti, realizzati opportunamente nelle sezioni in cui si vuole valutare la concentrazione del TAR.



Fig. 2 – Sonda portatile per il campionamento del syngas

Per garantire un più agevole campionamento del gas, in corrispondenza dei punti di campionamento sono state opportunamente realizzate delle sonde fisse alle quali collegarsi con il filtro riscaldante, necessario anche per la raccolta e la separazione delle particelle solide (fig. 4): il gas raccolto tramite questo apparato viene inviato al sistema costituito dai gorgogliatori successivamente descritto.

Il gas, a seguito del prelievo, fluisce all'interno della sonda e, dopo esser stato depolverato dal particolato nel filtro riscaldato, attraversa un circuito di sei gorgogliatori per la separazione dell'acqua presente nel flusso gassoso e la successiva raccolta dei composti volatili (TAR). Tale operazione è realizzata in condizioni di temperatura controllata tramite un opportuno sistema dotato di gruppo frigo e vasca refrigerabile: il sistema è perciò termostato al fine di garantire le rigorose condizioni operative previste dalla metodica standard.



Fig. 3 – Sonda con filtro riscaldato per il campionamento del syngas

Il sistema è costituito da sei gorgogliatori: tre di questi operano a temperatura ambiente, gli altri tre a bassa temperatura (fig. 5). Inoltre cinque gorgogliatori sono riempiti ciascuno con 100 mL di alcool isopropilico, solvente nel quale viene disciolto il TAR. Solamente il sesto gorgogliatore opera senza alcun solvente al suo interno. I gorgogliatori sono poi collegati tra loro attraverso un opportuno sistema di raccordi in vetro, secondo uno schema specificato nella metodica standard.



Fig. 4 - Sistema di gorgogliatori per la separazione dell'umidità e del TAR dal gas di sintesi

I tre gorgogliatori che operano a bassa temperatura (prossima a 0 °C) sono posti all'interno di un sistema riempito con liquido refrigerante (soluzione con glicol etilenico) dotato di una pompetta per il ricircolo del fluido stesso e di un termostato. I restanti tre gorgogliatori operano, come detto, a temperatura ambiente e sono connessi con gli altri. Il gas raccolto dalla sonda attraversa il sistema dei sei gorgogliatori: in questo modo vengono raccolti e separati i composti classificabili come TAR nelle varie bottiglie, a seconda della loro natura chimica. Nella fig. 6 è mostrato il sistema di collegamento tra i gorgogliatori così come è stato testato nell'impianto in corrispondenza della presa di campionamento posta all'uscita del gassificatore. I gorgogliatori n. 1, 2 e 4 lavorano a temperatura ambiente, i gorgogliatori n. 3, 5 e 6 all'interno della vasca termostata. All'apertura della valvola della sonda di prelievo il gas fluisce attraverso il sistema mostrato in figura e il liquido gorgoglia all'interno delle bottiglie: in questa fase avviene la separazione dei TAR che rimangono disciolti all'interno delle bottiglie in soluzione con l'alcool isopropilico.

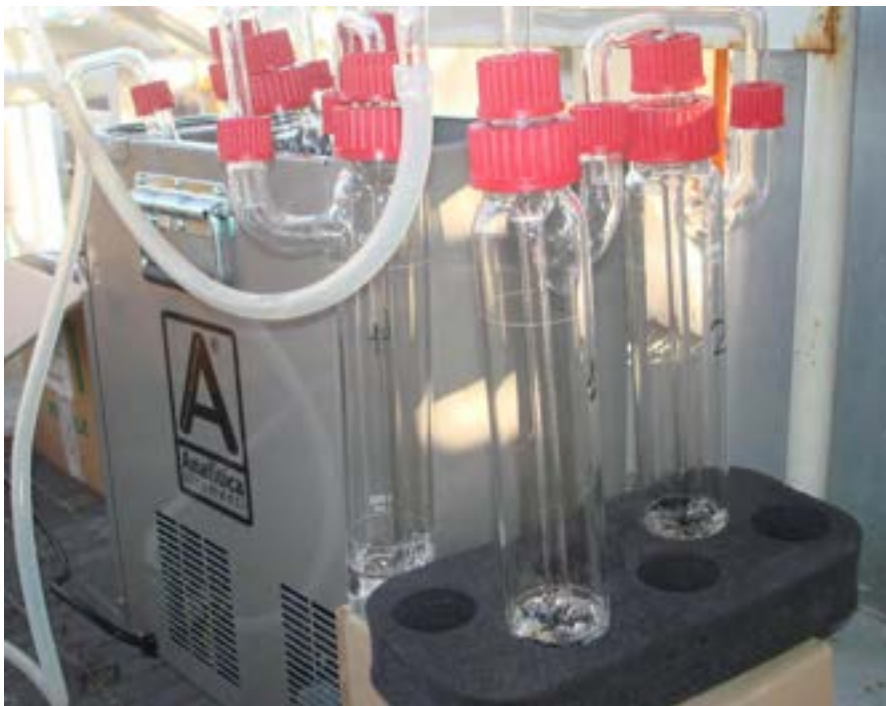


Fig. 5 – Sistema di sei assorbitori collegati in serie per la separazione del TAR dal syngas da gassificazione del carbone

Il condotto uscente dal sesto assorbitore è collegato ad un campionatore utilizzato per campionamenti ambientali e/o per il controllo degli scarichi da emissioni, necessario per misurare a

secco il gas campionato tramite rotametro. Lo strumento è dotato di un regolatore di flusso principale, by-pass per ricircolo, doppio flussimetro (per alti e bassi flussi) per il controllo delle portate e contatore volumetrico a secco.

3. Test di campionamento TAR effettuati

Il sistema di campionamento del TAR descritto nel paragrafo precedente è stato predisposto e sperimentato in 14 test di gassificazione condotti nell'impianto pilota Sotacarbo. Nella tabella che segue sono elencate le prove condotte nell'impianto e per ciascuno di esse l'obiettivo principale della sperimentazione.

	Data	Obiettivo principale prova impianto	Campionamenti effettuati
1	24/02/2011	Gassificazione e ESP	1
2	03/03/2011	Gassificazione e CGD con MEA 5 M	1
3	10/03/2011	Gassificazione e ESP	1
4	16/03/2011	Gassificazione con aria arricchita con O ₂	2
5	24/03/2011	Gassificazione con produzione di energia elettrica	1
6	07/04/2011	Gassificazione, separazione CO ₂ e produzione H ₂	1
7	14/04/2011	Gassificazione e ESP	1
8	19/05/2011	Gassificazione con produzione di energia elettrica	1
9	01/06/2011	Gassificazione e ESP	2
10	09/06/2011	Gassificazione, separazione CO ₂ e produzione H ₂	2
11	15-16/06/11	Gassificazione, CGD con MDEA 3 M e MCI	2
12	30/06/2011	Co-gassificazione carbone biomasse e MCI	2
13	14/07/2011	Co-gassificazione carbone biomasse e MCI	2
14	21/07/2011	Gassificazione, separazione CO ₂ e produzione H ₂	2

Tabella 1. Prove sperimentali per le quali è stato effettuato il campionamento TAR

L'ulteriore tabella che segue specifica, per ciascuno dei campionamenti effettuati, il punto di prelievo, le condizioni di campionamento (temperatura alla sommità del gassificatore), l'orario di inizio del campionamento e la durata dello stesso.

	Data	Punto campionamento	T freeboard gassificatore [°C]	Orario e durata campionamento
1	24/02/2011	Uscita GSF	50	15:10 (2h 00')
2	03/03/2011	Uscita SCR	n.r.	14:50 (2h 00')
3	10/03/2011	Uscita ESP	n.r.	15:00 (2h 00')
4a	16/03/2011	Uscita GSF	140	15:30 (2h 20')
4b	16/03/2011	Uscita SCR	90	19:15 (2h 05')
5	24/03/2011	Uscita GSF	n.r.	15:00 (1h 55')
6	07/04/2011	Uscita GSF	93	14:40 (2h 00')
7	14/04/2011	Uscita GSF	100	14:50 (2h 00')
8	19/05/2011	Uscita GSF	80	14:30 (1h 50')
9a	01/06/2011	Uscita GSF	55	14:55 (2h 50')
9b	01/06/2011	Uscita GSF	220	18:15 (2h 00')
10a	09/06/2011	Uscita GSF	50	15:00 (2h 30')
10b	09/06/2011	Uscita GSF	135	17:51 (2h 20')
11a	15-16/06/11	Uscita GSF	495	22:40 (2h 30')
11b	15-16/06/11	Uscita GSF	516	01:25 (3h 30')
12a	30/06/2011	Uscita GSF	61	15:00 (2h 40')
12b	30/06/2011	Uscita GSF	465	18:00 (2h 50')
13a	14/07/2011	Uscita GSF	60	15:05 (2h 15')
13b	14/07/2011	Uscita GSF	180	17:35 (3h 10')
14a	21/07/2011	Uscita GSF	95	15:00 (2h 20')
14b	21/07/2011	Uscita GSF	150	19:00 (2h 25')

Tabella 2. Dettagli sperimentali sui campionamenti TAR effettuati

Il campionamento del TAR è stato effettuato, di regola, sempre in corrispondenza della presa di campionamento posta all'uscita del gassificatore. Fanno eccezione alcune prove sperimentali: nell'avv.2 (03/03/2011) il campionamento è stato effettuato all'uscita dello scrubber; nell'avv.3 (10/03/2011) il campionamento è stato effettuato all'uscita del precipitatore elettrostatico; infine nell'avv.4 (16/03/2011) il campionamento del TAR è stato effettuato sia all'uscita del gassificatore che, successivamente, all'uscita dello scrubber.

Negli avviamenti di impianto per i quali è stato predisposto il sistema di raccolta del TAR, la procedura di campionamento è iniziata con il collegamento della sonda riscaldata nel punto di campionamento e con la sistemazione dei gorgogliatori nel sistema di refrigerazione. Dopo circa 60 minuti, necessari per riscaldare la sonda e permettere al sistema di refrigerazione di raggiungere una temperatura prossima a 0 °C, in corrispondenza di una temperatura del freeboard (termocoppia posta alla sommità del gassificatore) prossima ai 100 °C, si è avviato il campionamento del TAR facendo fluire il syngas attraverso il sistema costituito da sonda-gorgogliatori-pompa per almeno due ore. Trascorso questo tempo è stato interrotto il flusso gassoso e si è proceduto con la raccolta del campione: la soluzione di alcool isopropilico, con i composti classificabili come TAR in esso disciolti, è stata recuperata dai vari gorgogliatori. Sono stati inoltre lavati, sempre con alcool isopropilico, tutti i condotti e i raccordi tra un gorgogliatore e l'altro al fine di recuperare eventuali tracce di TAR: il campione ottenuto (circa 500 ml) è stato riposto in una bottiglia scura con tappo in teflon, successivamente conservata in frigorifero in vista dell'analisi da effettuarsi al gas cromatografo.

L'attività sperimentale di campionamento del syngas, con l'obiettivo di separare e condensare il TAR dal syngas prodotto dalla gassificazione nell'impianto pilota, ha evidenziato alcune problematiche di seguito descritte.

Un importante parametro necessario per una buona produzione e successiva separazione del TAR è legato alla temperatura di esercizio del gassificatore ed in particolare della temperatura rilevata dalla termocoppia posta alla sommità del reattore che consente di conoscere le condizioni in cui il gas fuoriesce dallo stesso. Buona parte dei composti classificabili come TAR condensano sotto i 100 °C: per questo motivo per avviare il sistema di campionamento si è atteso, nella maggior parte delle prove sperimentali condotte, il raggiungimento di una temperatura superiore ai 100 °C. Come

si può osservare dalla tabella, che riporta il valore delle temperature misurato al freeboard ad inizio campionamento, solo in quattro test effettuati si è partiti da un valore di temperatura più basso.

Nel mese di maggio 2011 il condotto uscente dal reattore di gassificazione che convoglia il syngas prodotto ai sistemi di depurazione posti a valle (scrubber e desolforatore a freddo) è stato coibentato fino al punto in cui è presente la presa di campionamento del TAR, al fine di mantenere a temperatura elevata il syngas. In realtà, come si vedrà dai risultati ottenuti dalle analisi dei campioni, questo miglioramento non si è tradotto in una migliore capacità di separare il TAR: per questo motivo si ritiene opportuno effettuare l'ulteriore coibentazione della presa di campionamento inserita proprio all'uscita del gassificatore. Infatti il TAR presente nel gas campionato può facilmente condensare lungo il tratto di tubazione della presa di campionamento e in corrispondenza della sonda riscaldata (in particolare sul filtro in quarzo posto per raccogliere il particolato presente). In questo modo solo parte del TAR effettivamente prodotto dalla gassificazione e presente nel syngas arriva al sistema di campionamento vero e proprio: parte di esso poi aderisce alle pareti della presa di campionamento o rimane adeso al particolato che si forma durante la gassificazione. Il TAR raccolto in questa sezione del sistema di campionamento può essere recuperato tramite estrazione chimica e successivamente analizzato.

Ulteriori problematiche per ciò che riguarda la fase di campionamento si sono riscontrate quando il syngas uscente dal gassificatore è eccessivamente umido (presenza di condensa) o quando produce eccessivo particolato: in questo caso il filtro in quarzo posto all'interno della sonda riscaldata resta otturato e non permette il corretto fluire del syngas verso il sistema dei condensatori con il risultato di un basso gorgogliamento e un difficile campionamento. Questo effetto si è verificato in diverse prove di gassificazione: si è cercato di ovviare al problema sostituendo il filtro in quarzo a metà campionamento o escludendolo proprio; in altri casi è stata aumentata la portata di aspirazione del gas tramite il campionatore.

Un'ulteriore parametro da considerare per ottenere un miglioramento del sistema di campionamento è quello di utilizzare un solvente differente rispetto all'alcool isopropilico: per la tipologia di composti classificabili come TAR prodotti dalla gassificazione potrebbe essere più adatto un altro tipo di solvente. Si ritiene interessante approfondire questo aspetto con test sperimentali su differenti solventi chimici.

4. Descrizione del sistema di analisi del TAR

Il campione di TAR raccolto nell'impianto viene analizzato tramite un gascromatografo da laboratorio *Agilent mod. GC 7890*. Lo strumento analitico è provvisto di colonna analitica per la separazione di composti classificabili come TAR: il campione separato nel gorgogliatore viene iniettato nell'analizzatore e i vari composti si separano con tempi di ritenzione diversi: al termine dell'analisi è possibile conoscere la concentrazione complessiva dei composti classificabili come TAR nel campione iniettato e di conseguenza della concentrazione del TAR presente nel syngas.



Fig. 6 – Gascromatografo Agilent GC7890

Sul GC7890 sono state effettuate analisi preliminari tramite uno standard costituito dai seguenti composti:

- n-tridecano (composto rappresentativo della classe C_{13});
- n-tetradecano (composto rappresentativo della classe C_{14});
- n-pentadecano (composto rappresentativo della classe C_{15});
- n-esadecano (composto rappresentativo della classe C_{16}).

L'analisi cromatografica è stata avviata con l'iniezione di 1 µl di campione in colonna (fig. 10). Il cromatogramma (fig. 11) ha rivelato la buona separazione dei composti suddetti alle condizioni analitiche prescritte dal metodo di analisi (flusso gas carrier elio 6.5 mL/min, flusso purge di 40 mL/min, FID detector a 300 °C, forno a 75° C per 0.5 minuti e rampe di 20 °C/min fino a 190 °C).

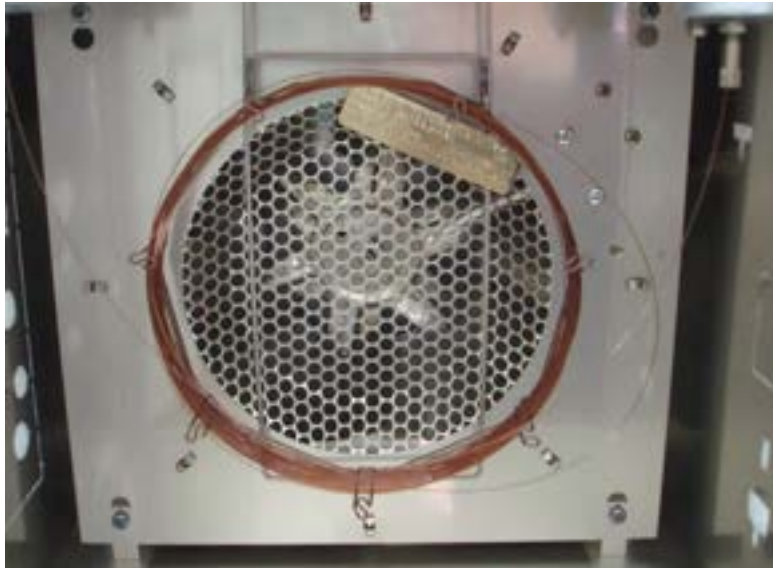


Fig. 7 – Colonna analitica del gascromatografo Agilent GC7890

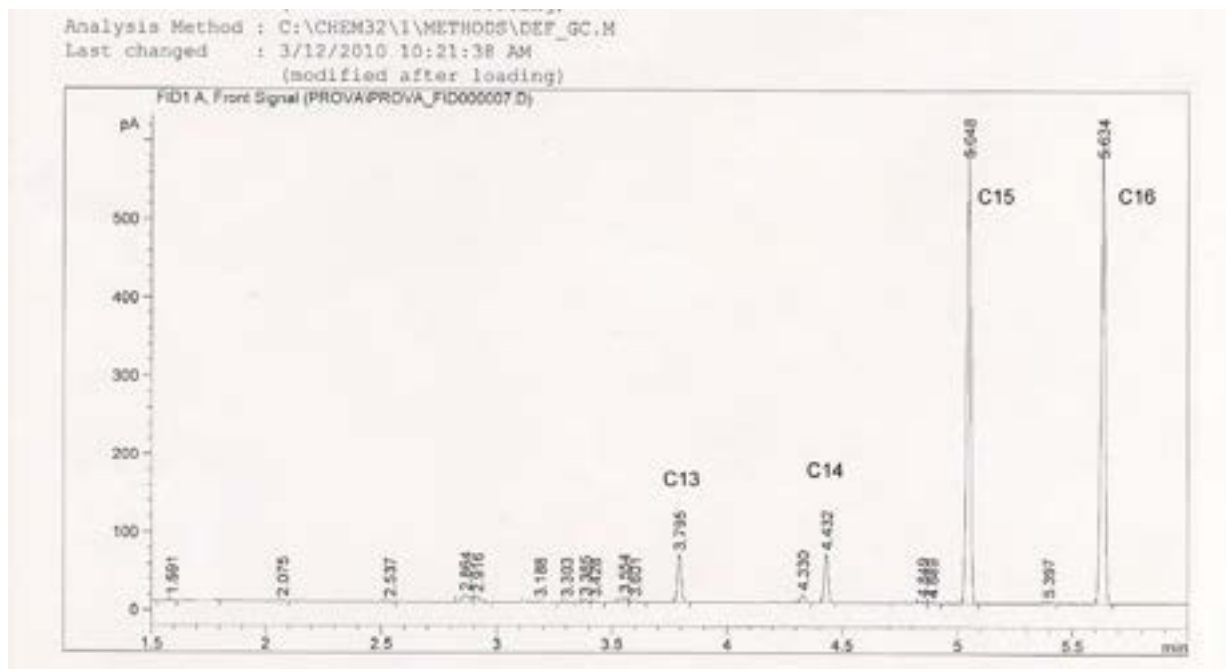


Fig. 8 – Report di un'analisi cromatografica effettuata su uno standard costituito da composti organici con differenti atomi di carbonio

Sono state preliminarmente effettuate analisi su due standard, uno con basso numero di atomi di carbonio, n-eptano (C_7H_{16}), e uno con elevato numero di atomi di carbonio, triacontano ($C_{30}H_{62}$), considerati i composti limite dell'intervallo cromatografico all'interno del quale sono compresi tutti i composti classificabili come TAR; entrambi gli standard sono stati preparati utilizzando come solvente ancora l'alcool isopropilico.

E' stata poi preparata una soluzione di naftalene, $C_{10}H_8$ (16.5 ppm) utilizzato come standard esterno, ovvero come il composto a cui riferire la concentrazione dei composti individuati dall'analisi cromatografica ma non identificati chimicamente. Nel caso in cui fossero presenti più picchi (e dunque più composti), le loro aree verranno integrate supponendo che tutti i composti abbiano la stessa proporzione al naftalene. Per una analisi qualitativa, oltre che quantitativa, è necessario infatti disporre di uno standard comprensivo dei principali composti presenti nel campione, o di un rilevatore gas massa.

5. Analisi dei campioni al GC

Sono di seguito riportati i risultati ottenuti dalle analisi effettuate sui campioni separati nella sperimentazione in impianto. Per ciascun campione sono specificati i composti individuati (indicati tramite il tempo di ritenzione), i picchi rilevati (si è scelto di indicare solo i picchi aventi un'area maggiore di 10 pA·s) e la concentrazione ricavata utilizzando lo standard esterno (naftalene). Si precisa che la concentrazione indicata si riferisce ai milligrammi di TAR presenti nella soluzione di alcool isopropilico raccolta durante la fase di campionamento (volume totale di circa 400-500 ml distribuito all'interno dei gorgogliatori). I risultati ottenuti e qui presentati risentono del fatto che le caratteristiche del gas campionato sono fortemente variabili a seconda dei numerosi parametri in gioco nel processo (umidità del gas, temperatura alla sommità del gassificatore, condizioni di gassificazione ecc.).

Analisi campione 1 del 24/02/2011

Il campionamento è stato eseguito all'uscita del gassificatore a partire dalle ore 15:10 ed è durato circa due ore; la temperatura del gassificatore alla sommità del freeboard nel momento in cui si è iniziato il campionamento era di 50 °C. Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza due soli composti aventi area maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi valori mediati sono riportati in tabella. Si ha una concentrazione superiore ai 50 mg/l per il composto avente tempo di ritenzione 14.6 min.

<i>T rit. [min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
3.544	11,4	0,86
14.608	705,5	53,27

Analisi campione 2 del 03/03/2011

Il campionamento è stato eseguito all'uscita dello scrubber a partire dalle ore 14:50 ed è durato circa due ore. Le analisi del campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di vari composti aventi area maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi valori mediati sono riportati in tabella. Si rileva una concentrazione superiore ai 50 mg/l per il composto avente tempo

di ritenzione 14.6 min. Sono poi presenti tracce di altri composti ma con bassa concentrazione (si ha un composto avente tempo di ritenzione 2.8 min con concentrazione prossima ai 20 mg/l).

<i>T rit. [min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.145	31,2	2,35
2.617	56,4	4,26
2.660	122,8	9,27
2.807	246,5	18,61
3.058	56,6	4,27
3.320	115,6	8,73
3.489	32,3	2,44
3.586	125,3	9,46
3.782	15,0	1,13
3.908	44,9	3,39
4.149	21,1	1,59
4.470	19,2	1,45
14.610	825,1	62,31

Analisi campione 3 del 10/03/2011

Il campionamento è stato eseguito all'uscita del precipitatore elettrostatico a partire dalle ore 15:00 ed è durato circa due ore. Le analisi del campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di vari composti aventi area maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi valori mediati sono riportati in tabella. Non si rilevano però delle concentrazioni di TAR significative nel campione considerato.

<i>T rit. [min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.650	35,1	2,65
2.796	46,9	3,54
3.324	69,1	5,21
3.491	26,0	1,96

3.586	152,8	11,54
3.780	30,5	2,30
3.846	26,8	2,02
3.915	37,8	2,86
4.079	31,5	2,38
4.144	38,1	2,87
4.471	72,7	5,49
5.381	11,0	0,831
2.650	35,1	2,65

Analisi campione 4a del 16/03/2011

Il primo campionamento per la prova condotta il 16/03/2011 è stato eseguito all'uscita del gassificatore a partire dalle ore 15:30 ed è durato circa due ore e 20'; la temperatura del gassificatore alla sommità del freeboard nel momento in cui si è iniziato il campionamento era di 140 °C. Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di vari composti aventi area maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi valori mediati sono riportati in tabella. Per il composto avente tempo di ritenzione 14.6 min si è ottenuta una concentrazione prossima ai 300 mg/l. Trascurabili le concentrazioni ottenute degli altri composti rilevati.

<i>T rit. [min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.139	17,1	1,29
2.207	12,1	0,92
3.457	23,1	1,75
3.589	15,8	1,19
3.894	40,4	3,05
4.471	15,6	1,18
5.378	17,8	1,34
14.64	3671,8	277,28

Analisi campione 4b del 16/03/2011

Successivamente al campionamento effettuato nel gassificatore, il sistema è stato nuovamente collegato nel punto di campionamento all'uscita dello scrubber. Il campionamento è iniziato alle ore 19:15 ed è durato circa due ore. Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di vari composti aventi area maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi valori mediati sono riportati in tabella. Il composto avente tempo di ritenzione pari a 14.6 min ha una concentrazione di 16,5 mg/l, notevolmente inferiore a quella rilevata nel punto di campionamento a monte dello scrubber, seppure ottenuta alcune ore prima. E' presente anche un altro composto, avente tempo di ritenzione 2.8 min, con concentrazione prossima ai 20 mg/l: si noti che all'uscita del gassificatore lo stesso composto non è stato rilevato.

<i>T rit. [min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.142	34,4	2,59
2.658	130,2	9,83
2.807	227,6	17,18
3.068	43,2	3,26
3.320	103,3	7,80
3.493	27,6	2,08
3.586	106,6	8,04
4.084	12,3	0,934
4.147	31,2	2,35
4.471	46,9	3,54
5.381	21,6	1,63
14.599	218,5	16,50
2.142	34,4	2,59

Analisi campione 5 del 24/03/2011

Il campionamento è stato eseguito all'uscita del gassificatore a partire dalle ore 15:00 ed è durato circa due ore. Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di solo due composti aventi area maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi valori mediati sono

riportati in tabella, ma solo il composto avente tempo di ritenzione 14.6 ha una concentrazione significativa (prossima ai 20 mg/l).

<i>T rit.[min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.130	10,6	0,805
14.605	375,7	28,37

Analisi campione 6 del 07/04/2011

Il campionamento è stato eseguito all'uscita del gassificatore a partire dalle ore 14:40 ed è durato circa due ore; la temperatura del gassificatore alla sommità del freeboard nel momento in cui si è iniziato il campionamento era di 93 °C. Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di solo due composti aventi area con un valore maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi valori mediati sono riportati in tabella: anche in questo caso l'unica concentrazione significativa è quella del composto con tempo di ritenzione 14.6 pari a circa 40 mg/l.

<i>T rit.[min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.133	12,0	0,906
14.603	542,1	40,94

Analisi campione 7 del 14/04/2011

Il campionamento è stato eseguito all'uscita del gassificatore a partire dalle ore 14:50 ed è durato circa due ore; la temperatura del gassificatore alla sommità del freeboard nel momento in cui si è iniziato il campionamento era di 100 °C. Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di un solo composto avente un'area cromatografica di circa 10 pA·s: la concentrazione relativa misurata non è significativa.

Analisi campione 8 del 19/05/2011

Il campionamento è stato eseguito all'uscita del gassificatore a partire dalle ore 14:30 ed è durato circa due ore; la temperatura del gassificatore alla sommità del freeboard nel momento in cui si è iniziato il campionamento era di 80 °C. Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di solo due composti aventi area maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi valori mediati sono riportati in tabella. Come per altri campionamenti effettuati solo il composto avente tempo di ritenzione 14.6 min ha una concentrazione significativa (circa 20 mg/l).

<i>T rit.[min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.127	12,4	0,94
14.596	258,9	19,55

Analisi campione 9a del 01/06/2011

Il campionamento è stato eseguito all'uscita del gassificatore a partire dalle ore 14:55 ed è durato circa tre ore; la temperatura del gassificatore alla sommità del freeboard nel momento in cui si è iniziato il campionamento era di 55 °C. Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di solo due composti aventi area maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi valori mediati sono riportati in tabella. Il composto avente tempo di ritenzione 14.6 min ha una concentrazione poco inferiore ai 60 mg/l.

<i>T rit.[min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.127	14,8	1,12
14.602	752,8	56,84

Analisi campione 9b del 01/06/2011

Un secondo campione della stessa prova di gassificazione è stato raccolto successivamente al primo. Il sistema di campionamento è stato nuovamente collegato alle ore 18:15 per circa due ore; la temperatura del gassificatore alla sommità del freeboard nel momento in cui si è iniziato il campionamento era di 220 °C. Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai

cromatogrammi risulta la presenza di solo due composti aventi area maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi valori mediati sono riportati in tabella. Anche in questo caso si ottiene una concentrazione significativa per il composto con tempo di ritenzione 14.6 min, pari a circa 40 mg/l. Si noti come si abbia una concentrazione inferiore a quella rilevata nel primo campionamento.

<i>T rit.[min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.128	13,8	1,04
14.599	519,3	39,21

Analisi campione 10a del 09/06/2011

Il campionamento è stato eseguito all'uscita del gassificatore a partire dalle ore 15:00 ed è durato circa due ore e 30'; la temperatura del gassificatore alla sommità del freeboard nel momento in cui si è iniziato il campionamento era di 50 °C. Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di quattro composti aventi area maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi valori mediati sono riportati in tabella: tra questi il composto avente tempo di ritenzione 14.6 ha una concentrazione pari a circa 10 mg/l.

<i>T rit.[min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.126	15,1	1,14
2.96	10,9	0,824
3.44	13,4	1,01
14.59	128,4	9,7

Analisi campione 10b del 09/06/2011

Un secondo campione della stessa prova di gassificazione è stato raccolto successivamente al primo. Il sistema di campionamento è stato nuovamente collegato alle ore 17:50 per circa due ore e 20'; la temperatura del gassificatore alla sommità del freeboard nel momento in cui si è iniziato il campionamento era di 135 °C. Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di più composti aventi area maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi

valori mediati sono riportati in tabella. Il composto con tempo di ritenzione 14.6 min è presente con una concentrazione di poco superiore ai 70 mg/l, notevolmente maggiore della concentrazione ottenuta per lo stesso composto nel primo campionamento effettuato. Le concentrazioni degli altri composti si possono considerare trascurabili.

<i>T rit.[min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.128	11,3	0,858
2.96	12,3	0,931
3.44	37,4	2,82
3.88	11,7	0,887
4.25	19,4	1,47
4.42	17,7	1,34
5.36	30,3	2,29
14.6	973,8	73,54

Analisi campione 11a del 15/06/2011

Il campionamento è stato eseguito all'uscita del gassificatore a partire dalle ore 22:40 ed è durato circa due ore e 30'; la temperatura del gassificatore alla sommità del freeboard nel momento in cui si è iniziato il campionamento era di circa 500 °C. Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di due composti aventi area maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi valori mediati sono riportati in tabella. Il composto avente tempo di ritenzione pari a 14.6 min è presente con una concentrazione inferiore ai 10 mg/l.

<i>T rit.[min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.129	13,9	1,05
14.590	107,9	8,15

Analisi campione 11b del 15/06/2011

Un secondo campione della stessa prova di gassificazione è stato raccolto successivamente al primo. Il sistema di campionamento è stato nuovamente collegato alle ore 01:25 per circa tre ore e 30'; la temperatura del gassificatore alla sommità del freeboard nel momento in cui si è iniziato il campionamento era di circa 520 °C. Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di diversi composti aventi area maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi valori mediati sono riportati in tabella. Nessuna delle concentrazioni ottenute per i vari composti individuati possono ritenersi significative.

<i>T rit.[min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.131	16,8	1,27
2.455	16,9	1,28
3.45	20,3	1,53
4.25	14,6	1,10
5.36	17,8	1,34
14.58	11,5	0,873

Analisi campione 12a del 30/06/2011

Il combustibile utilizzato per la prova di gassificazione era costituito da carbone sudafricano (90% e biomassa (faggio pellettizzato, 10%). Il campionamento è stato eseguito all'uscita del gassificatore a partire dalle ore 15:00 ed è durato circa due ore e 40'; la temperatura del gassificatore alla sommità del freeboard nel momento in cui si è iniziato il campionamento era di circa 60 °C. Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di due composti aventi area maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi valori mediati sono riportati in tabella. Per entrambi i campioni individuati le concentrazioni ottenute non si possono considerare significative.

<i>T rit.[min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.131	13,9	1,05
2.575	13,2	1,00

Analisi campione 12b del 30/06/2011

Un secondo campione della stessa prova di gassificazione è stato raccolto successivamente al primo. Il sistema di campionamento è stato nuovamente collegato alle ore 18:00 per circa due ore e 50'; la temperatura del gassificatore alla sommità del freeboard nel momento in cui si è iniziato il campionamento era di circa 460 °C. Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di diversi composti aventi area maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi valori mediati sono riportati in tabella; come per il campione precedente non sono significative le concentrazioni ricavate.

<i>T rit.[min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.130	16,8	1,26
2.57	16,9	1,28
2.96	20,3	1,53
4.25	14,6	1,10
5.36	17,8	1,34
14.58	11,5	0,873

Analisi campione 13a del 14/07/2011

Il combustibile utilizzato per la prova di gassificazione era costituito da carbone sudafricano (90%9 e biomassa (faggio pellettizzato, 10%). Il campionamento è stato eseguito all'uscita del gassificatore a partire dalle ore 15:00 ed è durato circa due ore e 15'; la temperatura del gassificatore alla sommità del freeboard nel momento in cui si è iniziato il campionamento era di circa 60 °C Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di un solo composto avente area maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi valori mediati sono riportati in tabella: non significativa la concentrazione ottenuta.

<i>T rit.[min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.127	9,4	0,71

Analisi campione 13b del 14/07/2011

Un secondo campione della stessa prova di gassificazione è stato raccolto successivamente al primo. Il sistema di campionamento è stato nuovamente collegato alle ore 17:35 per circa tre ore; la temperatura del gassificatore alla sommità del freeboard nel momento in cui si è iniziato il campionamento era di circa 180 °C. Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di un solo composto avente area maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi valori mediati sono riportati in tabella. Come per il precedente campionamento non si può considerare significativa la concentrazione ottenuta.

<i>T rit. [min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.128	9,9	0,74

Analisi campione 14a del 21/07/2011

Il campionamento è stato eseguito all'uscita del gassificatore a partire dalle ore 15:00 ed è durato circa due ore e 20'; la temperatura del gassificatore alla sommità del freeboard nel momento in cui si è iniziato il campionamento era di circa 95 °C. Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di due composti aventi area maggiore di 10 pA·s; i corrispettivi valori mediati sono riportati in tabella. Non significative le concentrazioni relative.

<i>T rit. [min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.130	12,2	0,92
13.15	12,6	0,95

Analisi campione 14b del 21/07/2011

Un secondo campione della stessa prova di gassificazione è stato raccolto successivamente al primo. Il sistema di campionamento è stato nuovamente collegato alle ore 19:00 per circa due ore e 30'; la temperatura del gassificatore alla sommità del freeboard nel momento in cui si è iniziato il campionamento era di circa 150 °C. Le analisi sul campione sono state condotte in doppio. Dai cromatogrammi risulta la presenza di diversi composti aventi area maggiore di 10 pA·s; i

corrispettivi valori mediati sono riportati in tabella. Non particolarmente elevate, per i vari composti ricavati, le concentrazioni ottenute: la più elevata si ha per un composto avente tempo di ritenzione di 13.15 min pari a poco più di 4 mg/l.

<i>T rit. [min]</i>	<i>Area [pA·s]</i>	<i>Conc. TAR [mg/l]</i>
2.129	10,8	0,81
12.51	36,6	2,76
13.115	24,3	1,83
13.152	55,4	4,18
13.604	20,1	1,51
13.63	13,5	1,01
15.700	18,3	1,38
18.336	29,3	2,21
18.537	14,0	1,05

Sono due i composti più frequentemente rilevati nelle 21 analisi effettuate e presentate. Quello avente mediamente maggiore concentrazione ha tempo di ritenzione 14.6 min ed è stato riscontrato in 13 prove. In un caso la sua concentrazione rilevata è risultata pari a 277,3 mg/l (campione 4a del 16/03/2011); negli altri campioni analizzati la concentrazione rilevata è stata di gran lunga superiore a quella degli altri composti (concentrazioni in vari casi superiori ai 200 mg/l). In 16 campioni su 21 (ed in particolare a partire dalle prove condotte dal 24/03/2011) si è rilevata la presenza di un composto avente tempo di ritenzione 2.13 min, con una concentrazione massima rilevata di circa 1,3 mg/l. Ulteriori composti sono stati individuati in più campioni: un composto con tempo di ritenzione 3.44 min è stato riscontrato in quattro campioni; un altro composto avente tempo di ritenzione 2.96 è stato rilevato in tre campioni. Per questi e anche per altri composti, le concentrazioni relative, sempre sulla base della corrispondente dello standard esterno, ovvero il naftalene, sono risultate inferiori a 1 mg/l.

Si possono fare delle considerazioni generali sui risultati ottenuti tramite le analisi condotte al gas cromatografo prima di rapportarle ai dati di campionamento nel paragrafo successivo. Le analisi eseguite mostrano che sui campioni analizzati un solo composto è presente con concentrazioni

apprezzabili mentre gli altri composti sono presenti in basse concentrazioni. In diversi campionamenti di fatto non si è riusciti a intrappolare alcun composto classificabile come TAR: questo può essere dovuto alle già citate problematiche riscontrate nella fase di campionamento (bassa temperatura alla sommità del gassificatore, umidità nel gas, TAR intrappolato sul filtro assieme al particolato, bassa portata del syngas). Le prove effettuate con la miscela di carbone sudafricano e biomassa (prove n.13 e 14) non hanno mostrato, sulla base dei dati ottenuti dalle analisi sui campioni, la presenza di TAR in concentrazioni apprezzabili.

6. Calcolo della concentrazione del TAR nel gas

Conoscendo la portata di gas campionata, è possibile, tenendo conto delle concentrazioni ottenute dall'analisi cromatografica e del volume di soluzione di alcool isopropilico campionato, ricavare la concentrazione di TAR nel gas. Applichiamo questo studio agli avviamenti per i quali sono stati ottenuti dei risultati significativi e con riferimento all'unico componente presente con una concentrazione apprezzabile (tempo di ritenzione 14.6 min). La seguente tabella riassume i risultati ottenuti.

PROVA	SEZIONE USCITA	Tempo rit. [min]	Area cromat. [pA·s]	Conc. TAR nel liquido [mg/l]	Portata gas campionato [l]	Conc. TAR nel gas [g/m ³]
1 (24/02/11)	GSF	14,61	705,5	53,27	279	0,095
2 (03/03/11)	SCR	14,59	825,1	62,31	94	0,265
4a (16/03/11)	GSF	14,64	3671,8	277,3	54	0,5
4b (16/03/11)	SCR	14,59	218,5	16,5	81	0,02
5 (24/03/11)	GSF	14,60	375,7	28,37	204	0,26
6 (07/04/11)	GSF	14,60	542,1	40,94	171	0,095
8 (19/05/11)	GSF	14,59	258,9	19,55	35	0,28
9a (01/06/11)	GSF	14,60	752,8	56,84	63	0,36
9b (01/06/11)	GSF	14,59	519,3	39,21	100	0,1568
10a (09/06/11)	GSF	14,59	128,4	9,7	283	0,017
10b (09/06/11)	GSF	14,60	973,8	73,54	417	0,088

La massima concentrazione per il composto in esame è stata ottenuta per la prova del 16/03/2011 (circa 0,5 g/m³); in altre sei occasioni si è avuta una concentrazione superiore a 0,1 g/m³.

7. Conclusioni

Nel presente report sono riassunti i risultati ottenuti dall'attività sperimentale condotta tra il mese di dicembre 2010 e il mese di settembre 2011 relativamente al campionamento e analisi del TAR prodotto dalla gassificazione del carbone nell'impianto pilota Sotacarbo nell'ambito del progetto di ricerca CERSE (3^a annualità) "Studi e sperimentazione di sistemi e tecnologie applicate ad impianti di produzione energetica da carbone equipaggiati con cattura e sequestro della CO₂". In particolare, nell'ambito dell'obiettivo OR2 "Sperimentazione di sistemi di campionamento e analisi del TAR" sono stati condotti dei test sperimentali sull'impianto pilota per il campionamento e l'analisi dei composti classificabili come TAR.

Sono stati preliminarmente descritti i sistemi adottati sia per il campionamento del TAR in impianto, sia per la successiva analisi in laboratorio dei campioni raccolti. Sono stati presentati i risultati ottenuti nei campionamenti e successive analisi effettuati in 14 diverse prove di gassificazione condotte nell'impianto pilota.

L'analisi dei risultati ha permesso di evidenziare i seguenti aspetti:

- un solo composto avente tempo di ritenzione 14.6 min è presente in concentrazioni apprezzabili; sono stati individuati altri composti, classificabili come TAR, aventi concentrazioni basse o trascurabili; per il calcolo della concentrazione dei composti classificabili come TAR ci si è riferiti ad uno standard esterno (naftalene) e alla sua concentrazione ci si è rapportati per l'integrazione delle aree cromatografiche ottenute;
- in diverse prove sperimentali la concentrazione del TAR separato è risultata trascurabile;
- la fase di campionamento del TAR resta il punto critico del sistema: la temperatura del gas prodotto dal gassificatore, la portata del syngas e la possibilità per il TAR di condensare influenzano notevolmente la quantità di TAR che viene intrappolato e separato dal gas;
- il sistema di campionamento può essere ulteriormente migliorato tramite un'opportuna coibentazione della sonda di campionamento del TAR al fine di evitare possibili condensazioni; si può inoltre individuare qualche altro solvente, alternativo all'alcool isopropilico, per la separazione del TAR all'interno dei condensatori.