



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio del processo di pirolisi del carbone Sulcis per ottenere un
char ottimizzato per la produzione di metano

S. Scaccia, A. Calabrò, R. Mecozzi

STUDIO DEL PROCESSO DI PIROLISI DEL CARBONE SULCIS PER OTTENERE UN CHAR OTTIMIZZATO PER LA PRODUZIONE DI METANO

Silvera Scaccia, Antonio Calabrò, Roberta Mecozzi (ENEA)

UTTEI-COMSO

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

Riassunto. Nel presente lavoro si riporta uno studio sulla conversione termica (pirolisi) del carbone del Sulcis in atmosfera di N₂ e H₂ per ottenere un residuo solido (char) ottimizzato per la produzione di metano. Gli esperimenti di pirolisi sono stati eseguiti a temperatura programmata in un reattore di quarzo a pressione ambiente. La pirolisi è stata eseguita fino a 800°C (velocità di riscaldamento di 5 °C min⁻¹) e tempo di residenza di 36 s. I prodotti gassosi della pirolisi sono stati identificati in tempo reale mediante spettrometria FTIR. Il liquido ottenuto dalla pirolisi separa spontaneamente in un prodotto oleoso ricco d'acqua. Il gas di pirolisi è costituito principalmente da idrocarburi leggeri. Successivamente il residuo solido della pirolisi nelle varie atmosfere è stato sottoposto a un processo di metanazione a 800°C e pressione di H₂ di 5.0 MPa. La reattività è risultata essere maggiore per il char prodotto in atmosfera inerte con conversione del 36%.

Summary. The present paper reports a study of the *thermal conversion (pyrolysis) of Sulcis coal in N₂ and H₂ atmosphere to obtain a solid residue (char) optimized for the production of methane. The pyrolysis experiments were performed in temperature-programmed mode using a quartz reactor at ambient pressure. The pyrolysis was performed up to 800°C (heating rate of 5°C min⁻¹) and residence time of 36 s. The gaseous products of pyrolysis were identified in real time by FTIR spectrometry. The liquid obtained from pyrolysis spontaneously separates into a oily product rich in water. The pyrolysis gas consists mainly of light hydrocarbons. The solid residue of pyrolysis yielded in different atmospheres has been subjected to a methanation process at 800°C and 5.0 MPa H₂ pressure. The reactivity was found to be higher for the char produced in an inert atmosphere compared to the reductive atmosphere with conversion of 36%.*

*Parte del presente lavoro è stato utilizzato per la stesura di un articolo sottoposto alla revisione di *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (Elsevier).

1. Introduzione

La gassificazione del carbone integrata con un ciclo combinato (IGCC) è una tecnologia innovativa per produrre idrogeno ad elevata purezza e generazione di energia elettrica con basse emissioni di inquinanti nell'aria, che incorpora un complesso sistema di depurazione del gas da carbone prima della combustione in una turbina a gas. Presso il centro ricerche ENEA della Casaccia (Roma, Italia) è in fase di collaudo e dimostrazione un impianto pilota denominato ZECOMIX (acronimo per Zero Emission COal MIXed), basato su un sistema IGCC ed equipaggiato di tecnologia CCS (cattura e stoccaggio del carbonio) per la produzione di energia con quasi zero emissioni di CO₂ [2]. Il processo termico che converte direttamente il carbone in metano è un fattore chiave di tutto l'impianto per aumentare l'efficienza della generazione a ciclo combinato e la produzione di idrogeno.

Nella gassificazione del carbone il combustibile solido è dapprima sottoposto a decomposizione primaria in atmosfera inerte (pirolisi) e trasformato in gas (non-condensabile), liquido (tar o catrame) e residuo solido (char). La pirolisi può avvenire anche in atmosfera riduttiva di H₂ (idropirolisi) con notevole variazione dei sottoprodotti della conversione primaria del carbone poichè si produce più gas e liquidi rispetto alla atmosfera inerte [3]. Successivamente, il char è sottoposto ad un processo di gassificazione sotto l'azione di diversi agenti gassificanti e procede ad una velocità di reazione che dipende dalle condizioni operative utilizzate per produrre il char.

Durante la fase di pirolisi può avvenire la de-solforazione e de-nitrogenazione del carbone che riduce eventualmente le emissioni di SO_x e NO_x nell'ambiente [4,5]. Lo zolfo è presente nel carbone sia in fase organica (classificato come zolfo alifatico, aromatico e tiofenico) che inorganica, essendo la pirite (FeS₂) e i solfati i principali precursori di H₂S e SO₂ [6]. In atmosfera inerte la pirite si trasforma in solfuro di ferro sub-stechiometrica FeS_n (1 ≤ n ≤ 2) e S° molto reattivo, che possono reagire con l'idrogeno scaturito dal carbone e formare H₂S o con la matrice di carbone per formare zolfo organico/inorganico che rimane eventualmente intrappolato nel catrame o char [7]. In atmosfera riduttiva la decomposizione della pirite procede fino alla formazione di Fe metallico ad alta temperatura, riducendo così quasi del 70% lo zolfo presente nel carbone [8]. Durante la pirolisi la rimozione di solfuri organici sembra essere influenzata dal tipo di atmosfera [9].

In tal modo, a seconda delle diverse condizioni operative i composti volatili a base di S e N come COS, CS₂, SO₂, H₂S, HCN, e NH₃ possono formarsi in fase di vapore durante la pirolisi.

Nel presente lavoro si riporta uno studio sul processo di pirolisi del carbone Sulcis in atmosfera di N₂ e di H₂ in modalità di riscaldamento a temperatura programmata impiegando un reattore di quarzo. I gas di emissione dei processi termici sono stati analizzati mediante spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR) per ottenere profili di evoluzione simultanea e dinamica dei gas liberati. Il residuo solido della pirolisi e idropirolisi è stato sottoposto ad un processo di gassificazione a 800°C e pressione di idrogeno di 5.0 MPa e l'andamento del gas prodotto durante il processo di gassificazione è stato monitorato per ottenere un miglior confronto tra i due processi di decomposizione primaria.

2. Parte sperimentale

2.1. Strumentazione

Analizzatore elementare di C/H/N/S

Analizzatore di C/H/N/ e zolfo elementare (LECO TruSpec™).

Spettrometro FTIR

Spettrometro ad infrarossi con trasformata di Fourier Varian 640 dotato di una cella di 100 mm (volume della cella 38.5 mL, Pike Technologies Inc.) e di una linea di trasferimento del gas (transfer-line) con controllo della temperatura impostabile fino a 300 °C. Gli spettri FTIR sono stati identificati sulla base degli spettri FTIR di riferimento disponibile sul World Wide Web nelle biblioteche pubbliche del NIST [10]. Le curve di evoluzione dinamica dei gas emessi sono stati costruiti come assorbanza (assorbanza integrata) misurata alla banda caratteristica della specie in funzione del tempo.

Analizzatore termogravimetrico (TGA)

Sistema termo gravimetrico STAR^e TG/DSC1 (Mettler-Toledo).

Analizzatore AutoChem 2950 HP

Analizzatore AutoChem 2950 HP (Micromeritics) per lo studio di reazioni chimiche in funzione della temperatura e della pressione fino a 5.0 MPa.

2.2 Campioni

Campioni di carbone grezzo della regione del Sulcis (Sardegna) sono stati frantumati in un mulino a sfere per ottenere polvere di carbone con dimensione media delle particelle inferiore a 100 µm come computato dalla microscopia a scansione elettronica e successivamente seccato all'aria a 110 °C per 2 ore.

Il residuo solido della pirolisi è stato ottenuto mediante riscaldamento della polvere di carbone a 900 °C in un forno tubolare orizzontale alla velocità di 5 °C min⁻¹ in diverse atmosfere di N₂ e H₂ (200 ml min⁻¹) e tenuto alla temperatura finale per 2 ore. I campioni ottenuti sono stati denominati come charN₂ e charH₂. Tutti i campioni sono stati conservati in essiccatore prima dell'uso.

La determinazione di umidità, sostanze volatili, carbonio fisso e ceneri (analisi prossima) del carbone Sulcis è stata eseguita secondo il metodo ASTM E1131 Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, mentre l'analisi elementare del carbone Sulcis e dei chars è stata eseguita in accordo al metodo ASTM D 5373 Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal e al metodo ASTM D4239 Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke using high temperature tube furnace combustion. I risultati delle analisi dei vari campioni sono riportati nella tabella 1.

Tabella 1. Risultati dell'analisi elementare e prossima di carbone Sulcis e chars.

| Elementare % | C | H | N | S |
|---------------------|---------|-------------------|----------------|--------|
| Carbone Sulcis | 59.0 | 4.4 | 1.4 | 5.6 |
| char N ₂ | 67.6 | 0.7 | 1.6 | 4.9 |
| char H ₂ | 68.6 | 1.2 | 0.9 | 3.9 |
| Prossima % | Umidità | Sostanze volatili | Carbonio fisso | Ceneri |
| Carbone Sulcis | | | | |

2.3. Procedura

2.3.1. Pirolisi a temperatura programmata in atmosfera di N₂ e H₂

Una quantità nota di carbone grezzo (5.0 g) è stato trasferito in navicella e inserito in un tubo di quarzo (25 mm di diametro e 250 mm di lunghezza) con un tappo in teflon con entrata e uscita del gas. La temperatura del campione è stata seguita mediante una termocoppia tipo K allocata sopra la navicella di allumina. Il tubo di quarzo è stato inserito in un forno orizzontale tubolare e degassato per 30 minuti in flusso di N₂ (200 ml min⁻¹). Il campione è stato riscaldato ad una velocità di riscaldamento 5 °C min⁻¹ e mantenute isotermicamente a pre-fissate temperature (300, 400, 500, 600, 700, e 800 °C) per 30 minuti fino a completa evoluzione del gas. I gas e i vapori generati durante la pirolisi passano attraverso un doppio tubo di quarzo immerso in una miscela di iso-propanol/azoto liquido (-80 °C) e riempita con lana di quarzo per intrappolare i vapori condensabili. Il flusso di gas non-condensabile è stato inviato attraverso una linea di trasferimento (transfer-line) in acciaio alla cella dello spettrometro FTIR per l'analisi del gas in tempo reale. Dopo gli esperimenti il residuo solido è stato raffreddato a temperatura ambiente, rimosso dalla navicella di allumina e pesato.

2.3.2. Reazione di metanazione del charN₂ e charH₂

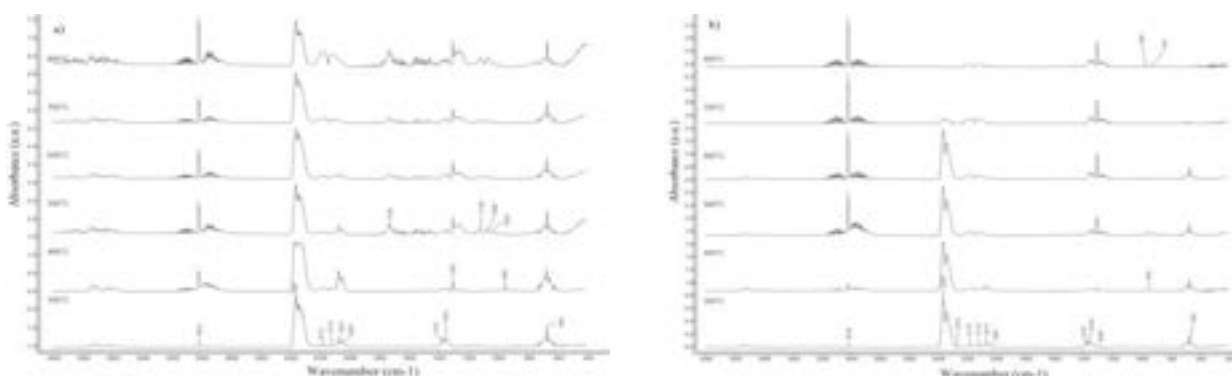
Circa 80 mg di campione accuratamente pesati sono stati trasferiti in un micro-reattore di acciaio e sottoposto al seguente programma termico: isoterma a 30 °C per 5 minuti in Ar; dinamico a 500 °C (50 °C min⁻¹) in H₂; dinamico a 700 °C (30 °C min⁻¹) in H₂; dinamico a 800 °C (10 °C min⁻¹) in H₂; isoterma a 800 °C per 60 min in H₂. La portata e la pressione del gas erano rispettivamente di 100 mL min⁻¹ e 5.0 MPa. L'uscita del gas è stata collegata all'analizzatore FTIR per monitorare in tempo reale i gas di evoluzione.

3. Risultati e discussione

3.1. Evoluzione di specie gassose durante la pirolisi del carbone Sulcis in atmosfera di N₂ e H₂

Nella figura 1 (a,b) sono rappresentati rispettivamente gli spettri infrarossi del gas di evoluzione del carbone Sulcis durante il riscaldamento a temperatura programmata in atmosfera inerte di N₂ e in H₂.

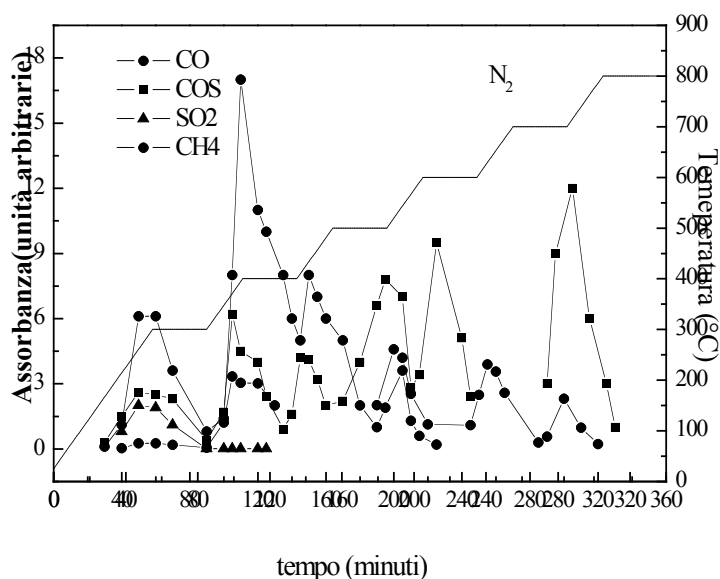
Figura 1. Spettri FTIR di gas emessi durante la pirolisi del carbone Sulcis in atmosfera di N₂ (a) and H₂ (b).



In generale, gli spettri FTIR hanno mostrato bande di assorbimento dei prodotti tipici della pirolisi come CO₂ (bande caratteristiche a 2363 e 669 cm⁻¹), CO (doppi picchi caratteristici a 2175/2115 cm⁻¹), COS (doppi picchi caratteristici a 2072/2051 cm⁻¹), SO₂ (bande caratteristiche a 1374 e 1359 cm⁻¹), e gas alifatici leggeri principalmente CH₄ (bande caratteristiche a 3016 e 1305 cm⁻¹) e C₂H₄ (bande caratteristiche a 1455 e 949 cm⁻¹). L'evoluzione di composti contenenti ossigeno quali acidi, esteri, aldeidi, chetoni, indicata dalle vibrazioni di stretching del gruppo funzionale carbonile (C=O) nella regione 1700-1800 cm⁻¹, e alcoli primari (bande spettrali a 1118, 1069 e 1039 cm⁻¹), così come eteri (banda spettrale del C-O a 1261 cm⁻¹) sono state osservate durante la pirolisi in atmosfera di N₂.

L'evoluzione nel tempo delle varie specie gassose è mostrato in Figura 2.

Figura 2. Evoluzione nel tempo di specie gassose (CO₂, CO, SO₂, COS, CH₄, and C₂H₄) durante la pirolisi del carbone Sulcis in atmosfera di N₂ e H₂.



L' emissione di CO inizia a temperatura così bassa come 180 °C. Il rilascio di prodotti primari della pirolisi è generalmente correlata a reazioni di de/ri-polimerizzazione in cui i gruppi funzionali vengono scissi e ricombinati per produrre gas leggeri [11, 12]. Nell'intervallo di temperatura 600-800 °C si osserva un improvviso aumento dell'intensità del CO accompagnata da una riduzione nel rilascio di CO₂, questo fenomeno essendo più forte in atmosfera di N₂. La gassificazione in situ del char nascente esposto a emissioni di agente gassificante come CO₂ può aver luogo in questo intervallo di temperatura [13]. In breve, la gassificazione del carbone è costituito da due processi di conversione del carbone: i) la volatilità e la formazione di char in atmosfera inerte (pirolisi), e

ii) la conversione del char in gas di sintesi (H_2+CO) in atmosfera di vapore acqueo/ CO_2 (gassificazione). Così, è stato possibile identificare l'intervallo di temperatura dove i due processi avvengono simultaneamente.

L'emissione di composti gassosi a base di zolfo come SO_2 e COS inizia a temperatura di circa $200\text{ }^\circ C$. Il picco massimo di evoluzione di SO_2 è solitamente attribuibile alla decomposizione di solfato organico/inorganico, anche se in questa fase della loro formazione potrebbe piuttosto provenire dalla evaporazione dalla matrice di carbone [14, 15]. È interessante notare come l'atmosfera di pirolisi non influenza la posizione del picco di emissione. L'evoluzione nel tempo di COS mostra picchi di emissione sotto $300\text{ }^\circ C$ e nell'intervallo di temperatura $300-600\text{ }^\circ C$. In corrispondenza della temperatura di decomposizione della pirite che in matrice di carbone avviene a circa $330\text{ }^\circ C$ si ha il massimo picco di evoluzione. In atmosfera di H_2 l'evoluzione di COS termina sotto $400\text{ }^\circ C$.

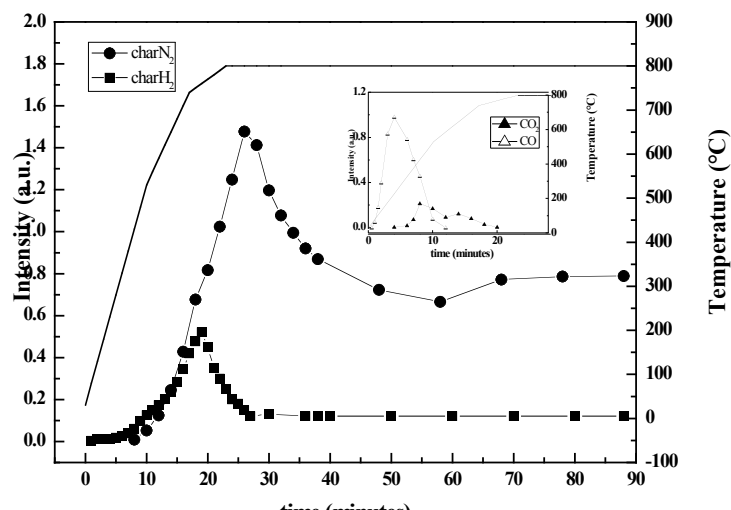
Incipiente produzione di idrocarburi leggeri è anche evidente in questa fase. L'evoluzione di CH_4 e C_2H_4 aumenta con l'innalzamento della temperatura, anche se l'evoluzione di etilene avviene in uno stretto intervallo di temperatura ($300-600\text{ }^\circ C$) con picco massimo di emissione intorno a $450\text{ }^\circ C$. L'emissione di idrocarburi leggeri nella prima parte della pirolisi (regione a bassa temperatura) è riconducibile alla rottura dei legami semplici C-C di gruppi metossido e di metile o alla volatilizzazione di idrocarburi preesistenti [15]. Nella seconda parte della pirolisi (regione ad alta temperatura) il rilascio di metano potrebbe essere attribuibile a reazioni di cracking termico del char pirolizzato perché l'evoluzione di catrame è stato completamente finito a temperatura sopra $600\text{ }^\circ C$ [16].

3.2. Idrogassificazione dei chars

La conversione diretta del carbonio contenuto nel char a metano è stato raggiunta isotermicamente a $800\text{ }^\circ C$ per 30 minuti sotto pressione $5.0\text{ MPa } H_2$ come dimostrato dalla banda di vibrazione di CH_4 nello spettro infrarosso

L'entità della conversione del carbone in metano, calcolato come perdita di peso in % dei campione, è stata del 36% per charN2 e del 16% per charH2. La differenza di reattività dei chars può essere legata alla atmosfera di pirolisi. Nella fig.7 è mostrato l'evoluzione di CH_4 durante il processo di gassificazione dei chars. Il CH_4 è presente nel gas in uscita dal micro reattore a temperatura di $500\text{ }^\circ C$. La formazione di CH_4 a basse temperature è probabilmente dovuta a reazioni di cracking termico del char e/o a reazione di metanazione di CO_2 e CO . A basse temperature sono prodotti anche ossidi di carbonio (fig. 3), indicando una iniziale reattività dei chars. Si può notare come la formazione di CO sia dovuta alla gassificazione in situ del char con CO_2 .

Figura 3. Evoluzione nel tempo di CH_4 durante il processo di metanazione a $800\text{ }^\circ C$ e pressione di H_2 di 5.0 MPa .



4. Conclusioni

Il processo di pirolisi del carbone Sulcis è stato studiato nell'intervallo di temperatura ambiente-800 °C in atmosfera N₂ e H₂ in modalità riscaldamento a temperatura programmata, mentre i gas emessi sono stati monitorati mediante spettrometria FTIR. Le seguenti conclusioni può essere fatte:

- i) Il CO₂ e CO evolvono durante la pirolisi del carbone Sulcis a temperatura così bassa come 180 °C.
- ii) Il COS presenta un massimo di emissione in corrispondenza della decomposizione della pirite ed è fortemente dipendente dall'atmosfera di pirolisi.
- iii) gli idrocarburi leggeri emessi sono principalmente CH₄ e C₂H₄.
- iv) La conversione del residuo solido della pirolisi in metano a 800 °C e pressione di H₂ di 5.0 MPa è risultata essere del 36% per il charN₂ e 16% per il charH₂, indicando una più alta reattività del charN₂.

Riferimenti

- [1] S. Derenne, P. Sartorelli, J. Bustard, R. Stewart, S. Sjoström, P. Johnson, M. McMillian, F. Sudhoff, R. Chang, *TOXCON clean coal demonstration for mercury and multi-pollutant control at the Presque Isle Power Plant*, Fuel Processing Technology, 90 (2009) 1400.
- [2] A. Calabrò, P. Deiana, P. Fiorini, G. Girardi, S. Stendardo, *Possible optimal configurations for the ZECOMIX high efficiency hydrogen and power plant*, Energy, 33 (2008) 952.
- [3] E.M. Suuberg, W.A. Peters, J.B. Howard, *Product compositions in rapid hydrolysis of coal*, Fuel, 59 (1980) 405.
- [4] G. Gryglewicz, *Effectiveness of high temperature pyrolysis in sulfur removal from coal*, Fuel Processing Technology 46 (1996) 217.
- [5] S.R. Kelemen, M.L. Gorbaty, and P.J. Kwiatek, *Nitrogen transformations in coal during pyrolysis*, Energy & Fuels, 12 (1998) 159.
- [6] W.H. Calkins, *The chemical forms of sulfur in coal: a review*, Fuel, 73 (1994) 475.
- [7] P.J. Cleyle, W.F. Caley, I. Stewart, S.G. Whiteway, *Decomposition of pyrite and trapping of sulphur in a coal matrix during pyrolysis of coal*, Fuel, 63 (1984) 1579.
- [8] S. Furfari, R. Cyprès, *Hydrolysis of a high-sulphur, high-calcite Italian Sulcis coal.3. Pyrite behaviour*, Fuel, 62 (1983) 615.
- [9] H. Chen, B. Li, B. Zhang, *Decomposition of pyrite and the interaction of pyrite with coal organic matrix in pyrolysis and hydrolysis*, Fuel, 79 (2000) 1627.
- [10] NIST Chemistry Webbook Standard Reference Database No. 69, March 2006 Release (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).
- [11] P. R. Solomon, M. A. Serio, G. V. Deshpande, E. Kroo, *Cross-linking reactions during coal conversion*, Energy & Fuels, 4(1990) 42.
- [12] M. A. Serio, D.G Hamblen, J.R. Markman, P.R. Solomon, *Kinetics of volatile product evolution in coal pyrolysis: experiment and theory*, Energy&Fuels, 1 (1987) 138.
- [13] J.V. Ibarra, R. Moliner, M.P. Gavilan, *Functional group dependence of cross-linking reactions during pyrolysis of coal*, Fuel 70 (1991) 408.
- [14] J.V. Ibarra, R. Moliner, *Coal characterization using pyrolysis-FTIR*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 20 (1991) 171.
- [15] A. Attar, *Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions: A review*, Fuel, 57 (1978) 201.
- [16] R. Cyprès, S. Furfari, *Hydrolysis of a high-sulphur-high-calcite Italian Sulcis coal. I. Hydrolysis yields and catalytic effect of the calcite*, Fuel, 61 (1982) 447.