



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione composizionale del syngas proveniente dalla gassificazione di carbone e biomasse

M.G. Cutrufello, I. Ferino, R. Monaci, T. Pivetta, E. Rombi,
P. Deiana, C. Bassano

CARATTERIZZAZIONE COMPOSIZIONALE DEL SYNGAS PROVENIENTE DALLA GASSIFICAZIONE DI CARBONE E BIOMASSE)

M.G. Cutrufello, I. Ferino, R. Monaci, T. Pivetta, E. Rombi – Università di Cagliari
P.Deiana, C. Bassano - ENEA

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: "Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente"

Progetto: B.2 "Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili"

Obiettivo: a. "Tecnologie innovative per la cattura della CO₂ in pre-combustione, con produzione di combustibili gassosi"

Responsabile del Progetto:

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte dal Università degli Studi di Cagliari, Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche nell'ambito di un Contratto di Ricerca stipulato nell'ambito del Piano Annuale di Realizzazione 2014

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico Università di Cagliari: Prof. Italo Ferino

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1 INDIVIDUAZIONE E OTTIMIZZAZIONE DEI PUNTI DI PRELIEVO.....	5
2.2 ANALISI DEL TAR	7
2.3 ANALISI DEI CONTAMINANTI	22
2.4 ANALISI GASCROMATOGRAFICHE	26
3 CONCLUSIONI.....	27
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	27
5 CURRICULUM DEL GRUPPO DI RICERCA	28

Sommario

E' stata definita una procedura di campionamento del syngas proveniente dall'impianto pilota di gassificazione della SOTACARBO. L'individuazione di tale procedura ha richiesto una serie di sopralluoghi al fine di individuare i punti e le modalità di prelievo che potessero garantire la successiva caratterizzazione composizionale del syngas. Sono state individuate due diverse linee di prelievo, una per il campionamento del TAR, più vicina all'uscita del gassificatore, riscaldata alla temperatura di 220 °C, e l'altra per la raccolta di campioni finalizzata all'analisi della composizione del syngas relativamente ai macrocostituenti (H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , N_2 , O_2 , H_2O) e contaminanti principali (H_2S , COS , HCl , HF , NH_3). Le procedure dettagliate di prelievo e di analisi verranno descritte nel seguito.

1 Introduzione

Nel syngas prodotto dalla gassificazione sono presenti, indipendentemente dalla alimentazione utilizzata, sottoprodotti indesiderati, quali polveri e contaminanti in quantità più o meno rilevanti. Tali componenti possono avere effetti dannosi sia sull'impianto (tubazioni, valvole, filtri, etc.) che sugli utilizzatori finali (bruciatori, motori a combustione interna, turbine, reattori catalitici, etc.), ma anche sull'ambiente, qualora fossero rilasciati in atmosfera. Le quantità relative dei diversi componenti inquinanti, oltre che dal tipo di gassificatore, dipendono dalle condizioni di gassificazione e dal tipo di carica impiegata. Il particolato (grossolano o fine) e il catrame possono essere causa di erosione, corrosione e occlusioni in seguito alla loro deposizione in parti dell'impianto a valle del reattore di gassificazione, ma possono anche essere causa di inquinamento ambientale, in seguito all'emissione di sostanze nocive e contaminazione di eventuali sorbenti e/o catalizzatori. Altri contaminanti nocivi possono essere composti alogenati a base di cloro e fluoro, composti dello zolfo e dell'azoto, nonché metalli pesanti. Da quanto detto emerge chiaramente che la determinazione della composizione del syngas, con particolare riferimento alla concentrazione e alla natura dei contaminanti principali, è di fondamentale importanza per un corretto funzionamento degli impianti.

Questo lavoro è stato dedicato alla messa a punto di una procedura di campionamento e di analisi del syngas, allo scopo di determinarne la composizione relativamente ai macrocostituenti (H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , N_2 , O_2 , H_2O) e ai contaminanti principali, quali H_2S , COS , HCl , HF , NH_3 , particolato e TAR.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Individuazione e ottimizzazione dei punti di prelievo

Sono stati effettuati tre campionamenti in concomitanza con la marcia dell'impianto in data :

30 giugno 2015 (alimentazione 90% biomassa -10% carbone)

22 luglio 2015 (alimentazione carbone colombiano)

09 settembre 2015 (alimentazione carbone colombiano)

I campionamenti sono stati effettuati sempre nel secondo giorno di marcia in modo da operare sull'impianto dopo il raggiungimento delle condizioni stazionarie.

E' opportuno sottolineare che le procedure di campionamento sono state ottimizzate in corso d'opera. Nella campagna del 30 giugno è stato effettuato un campionamento esplorativo per la scelta dei punti di prelievo e delle soluzioni da utilizzare nelle trappole (con la messa a punto delle concentrazioni delle soluzioni, della portata di gas ottimale e della corretta sequenza delle trappole).

Per quanto riguarda il TAR, il primo campionamento, effettuato a circa due metri dall'uscita del gassificatore, predisponendo un'uscita per tubi da 1/8", munita di un rubinetto per la regolazione della portata e collegata ad un tubo di gomma non riscaldato, non ha permesso di effettuare un prelievo corretto. E' stato perciò deciso di spostare il punto di raccolta subito dopo l'uscita del gassificatore, predisponendo una linea di prelievo riscaldata e con un passo dei tubi da 1/4", allo scopo di evitare l'ostruzione del tubo stesso a causa di depositi di residui molto pesanti. Non è stato predisposto nessun sistema per la raccolta del particolato tramite filtri, ma il cosiddetto TAR è stato raccolto per gorgogliamento dell'effluente dal gassificatore in una bottiglia di raccolta di tipo Drechsel contenente isopropanolo che, come è noto, è considerato il solvente più adatto [1].

Per la determinazione degli altri contaminanti principali, il punto di campionamento si trova a circa due metri dall'uscita del gassificatore; la linea di prelievo è costituita da un tubo di gomma non riscaldato collegato da una parte ad un'uscita per tubi da 1/8" munita di un rubinetto per la regolazione della portata gassosa, e dall'altra all'ingresso del sistema di trappole di raccolta, che contengono le seguenti soluzioni:

1. NaOH per la determinazione dell'acidità totale del gas e degli alogenuri,
2. H_2SO_4 per la determinazione del contenuto di ione ammonio come NH_3 ,
3. Acetato di Zinco per la determinazione dei solfuri (da H_2S e COS),
4. Solfato di Rame per la determinazione del contenuto di umidità.

La procedura di campionamento ottimizzata è descritta in Figura 1. Il gas è stato fatto gorgogliare nelle soluzioni secondo gli schemi generali riportati in figura. Su ogni linea di campionamento è prevista, prima dell'ingresso al contatore di gas (la cui presenza è necessaria per misurare la quantità di gas passata attraverso i gorgogliatori nel tempo del prelievo), l'inserzione di una trappola con ghiaccio, necessaria ad abbattere l'umidità e altre tracce di liquidi eventualmente presenti nel gas per effetto del trascinamento, che sarebbero deleterie per il buon funzionamento del contatore. Allo scopo di rendere trascurabile gli effetti del trascinamento, la portata del gas viene regolata ad un valore non superiore a 90 mL/min, mediante la presenza di un rubinetto sulle prese di campionamento. Come si può vedere nella Figura 1A, all'uscita del contatore della relativa linea di campionamento, è previsto, tramite appropriate sacche di raccolta, il prelievo del syngas da analizzare al gascromatografo. Relativamente alla Figura 1C, si ricorda che (ad eccezione di un piccolo tratto all'ingresso della trappola, realizzato con un tubo in gomma) la linea di prelievo può essere riscaldata, mediante l'utilizzo di un nastro scaldante ISOPAD collegato ad un VARIAC, a temperature fino a 250-280 °C.

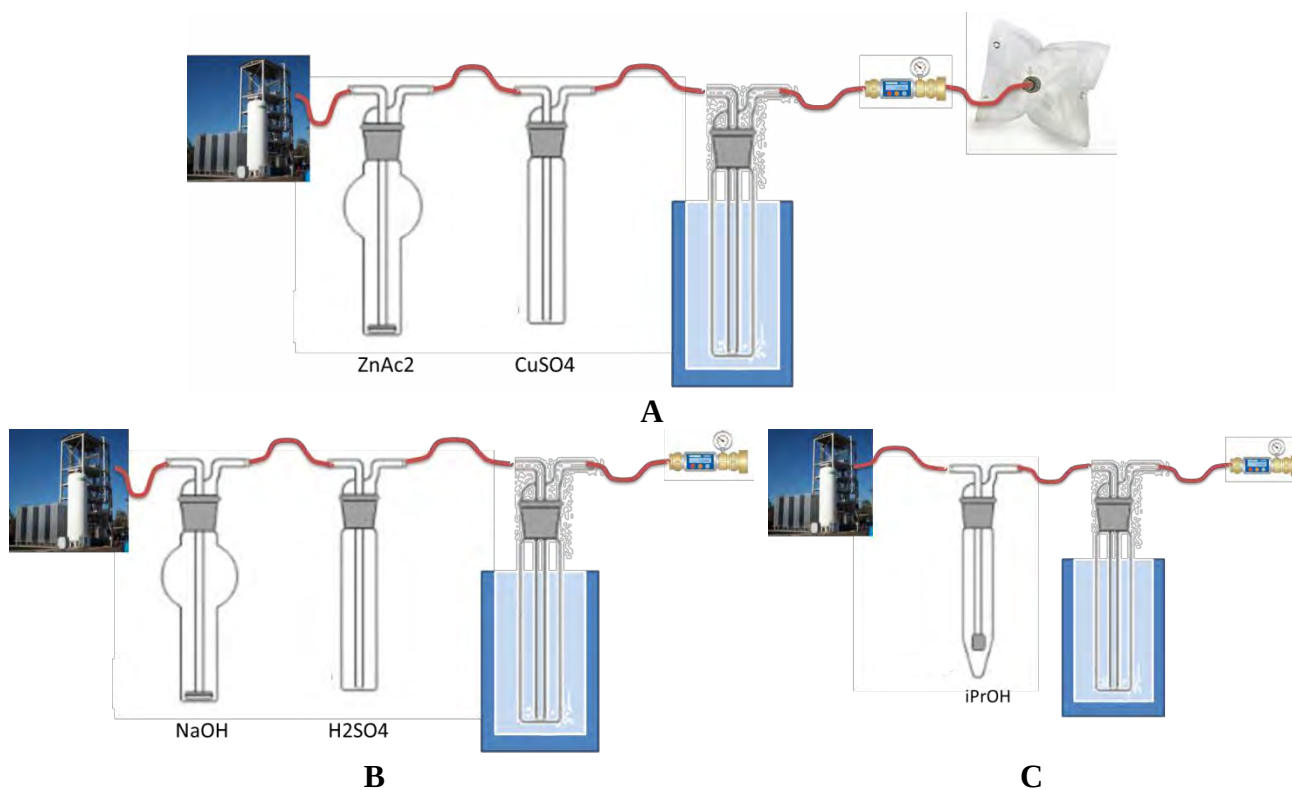


Figura 1. Schema di prelievo del gas e sequenza dei gorgogliatori: A) trappola per solfuri e H_2O , trappola con ghiaccio, contatore di gas e sacca per la raccolta del gas; B) trappola per l'acidità, gli alogenuri e l'ammoniaca, trappola con ghiaccio e contatore di gas; C) trappola per la raccolta del TAR, trappola con ghiaccio e contatore di gas.

Le soluzioni ed il gas prelevato sono stati in seguito analizzati nei laboratori del dipartimento con le metodiche riportate di seguito. L'analisi di tutti i campioni è stata effettuata il giorno dopo il campionamento.

2.2 Analisi del TAR

L'analisi per il riconoscimento dei componenti del TAR è stata effettuata utilizzando una Gas-Massa quadrupolare dell'Agilent Technologies modello 5975, accoppiata con un gascromatografo modello 7820A (Figura 2).

Le condizioni sperimentali adottate sono le seguenti:

- Colonna ZB-5 della Phenomenex, lunghezza 30 metri, diametro interno 0.25 mm, spessore film 0.25 μm .
- Programmata di temperatura : T iniziale = 40 °C, per 5 minuti; riscaldamento 40°C/minuto fino alla temperatura finale di 250 °C, per 20 minuti.
- T di iniezione = 230 °C.
- T transfer-line = 280 °C.
- T sorgente = 230 °C.
- T quadrupolo = 150 °C.

Per evitare interferenze da parte del solvente, lo strumento ha iniziato ad acquisire i dati dopo 2 minuti dall'iniezione del campione. Prove preliminari hanno permesso di determinare che il tempo di solvent delay scelto (2 minuti) non preclude l'acquisizione del segnale dovuto alle specie più leggere che vengono considerate componenti del TAR.

Per determinare il peso del TAR raccolto, il solvente contenuto nella Drechsel è stato eliminato tramite evaporatore rotante (T = 80 °C); il solido dopo essiccamento in stufa a 50°C per una notte è stato pesato, ripreso con 10 ml di isopropanolo e quindi analizzato alla Gas-Massa.



Figura 2. Strumentazione GC-MS.

RISULTATI

I risultati ottenuti sono riportati nelle Tabelle 1-3 e nelle Figure 5-8.

Raccolta del 30.06.2015

Questo prelievo non può essere considerato rappresentativo, in quanto risultante da una procedura di campionamento non ancora appropriata. Si è potuto campionare a temperatura ambiente per ½ ora prima che il tubo si ostruisse a causa della formazione di residui catramosi. La portata del gas è stata misurata con un flussimetro a bolle ogni 5 minuti e il valore considerato per il calcolo delle concentrazioni è il valore medio di tutte le misure.

Massa solido raccolto: 0.0766 g (77 g/m³_n)

L'analisi gas-massa, non riportata, ha rilevato tracce di composti fenolici.

Raccolta del 22.07.2015

Il campionamento è stato effettuato dalla linea di prelievo all'uscita del gassificatore (Figura 3), a temperatura ambiente per 15 minuti, dopo i quali si è verificato un intasamento del tubo di prelievo. Anche in questo caso, la portata è stata misurata ogni 5 minuti mediante il flussimetro a bolle.

Il campione, prima del trattamento in evaporatore rotante, è stato filtrato per eliminare le particelle solide in sospensione.

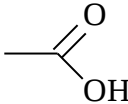
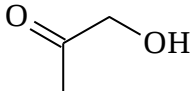
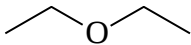
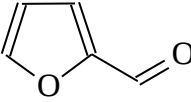
Massa solido raccolto dopo filtrazione ed evaporazione: 0.2834 g (189 g/m^3_n)

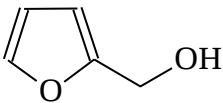
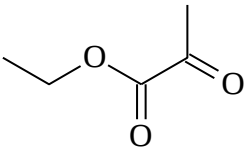
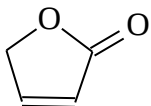
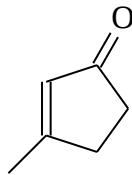
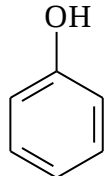
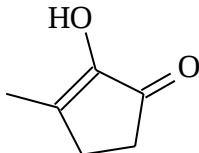
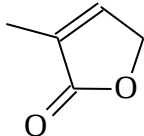
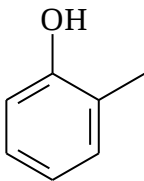
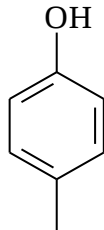


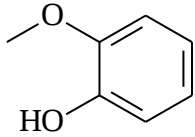
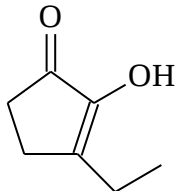
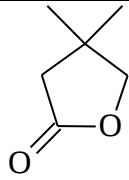
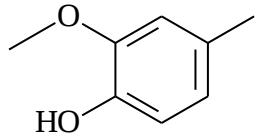
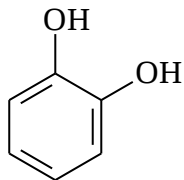
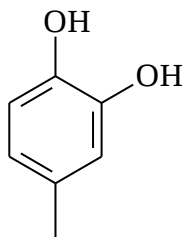
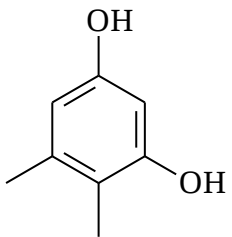
Figura 3. Prelievo TAR del 22 luglio 2015.

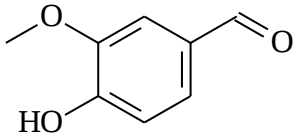
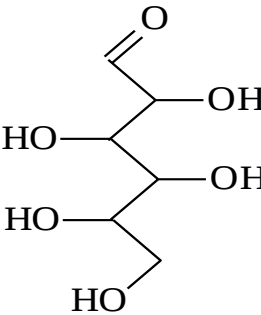
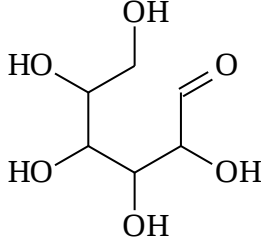
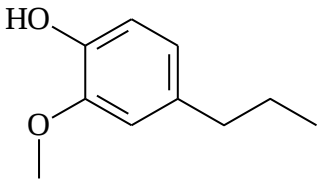
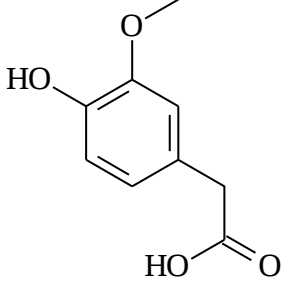
I risultati dell'analisi gas-massa sono riportati nella Tabella 1. La tabella riporta la formula bruta, il nome e la formula di struttura delle sostanze identificate. Sono stati presi in considerazione solo i segnali che hanno portato ad una identificazione molto probabile della sostanza. L'ultima colonna riporta la loro distribuzione % ottenuta con la normalizzazione interna.

Tabella 1 . Componenti del TAR (campionamento del 22.07.2015)

	Formula	Molecule	Developed Formula	%
1	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	acetic acid		2.47
2	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	1-hydroxy-2-propanone		3.85
3	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	ethyl ether		1.01
4	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	furfural		0.94

	Formula	Molecule	Developed Formula	%
5	$C_5H_6O_2$	Furfuryl alcohol		1.16
6	$C_5H_8O_3$	Pyruvic acid, ethyl ester		0.67
7	$C_4H_4O_2$	2(5H)-Furanone		3.83
8	C_6H_8O	3-methyl-2-cyclopenten-1-one		1.28
9	C_6H_6O	phenol		3.19
10	$C_6H_8O_2$	2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one		9.29
11	$C_5H_6O_2$	4-methyl-2(5H)-furanone		3.30
12	C_7H_8O	2-methyl-phenol		1.82
13	C_7H_8O	4-methyl-phenol		3.56

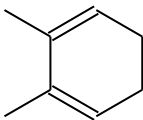
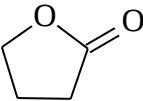
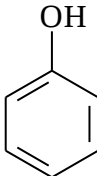
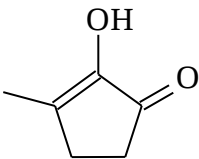
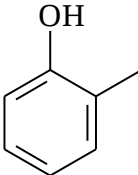
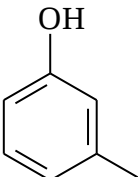
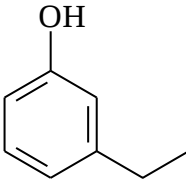
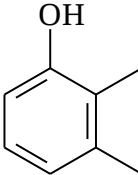
	Formula	Molecule	Developed Formula	%
14	C ₇ H ₈ O ₂	2-methoxy-phenol		5.21
15	C ₇ H ₁₀ O ₂	3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one		2.06
16	C ₆ H ₁₀ O ₂	Dihydro-4,4-dimethyl-2(3H)-furanone		1.61
17	C ₈ H ₁₀ O ₂	2-methoxy-4-methyl-phenol (2-methoxy- <i>p</i> -cresol)		1.42
18	C ₆ H ₆ O ₂	1,2-benzendiol (catechol)		10.67
19	C ₇ H ₈ O ₂	4-methyl-1,2-benzendiol (4-methyl-catechol)		5.00
20	C ₈ H ₁₀ O ₂	4,5-dimethyl-1,3-benzendiol (4,5-dimethyl-resorcinol)		2.03

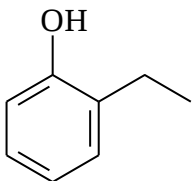
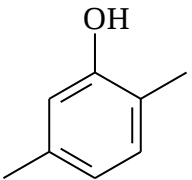
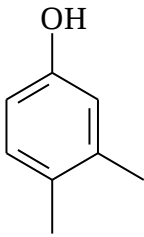
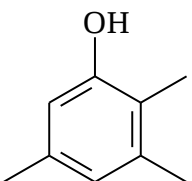
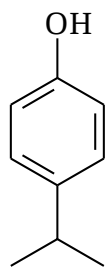
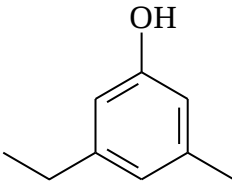
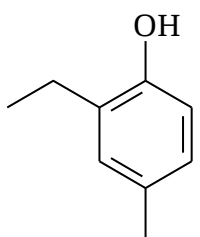
	Formula	Molecule	Developed Formula	%
21	$C_8H_8O_3$	Vanillin		4.46
22	$C_6H_{12}O_6$	D-Mannose		2.93
23	$C_6H_{12}O_6$	D-Allose		20.23
24	$C_{10}H_{14}O_2$	2-methoxy-4-propyl-phenol		5.28
25	$C_9H_{10}O_4$	Vanillacetic acid		2.73

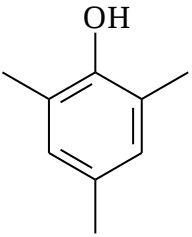
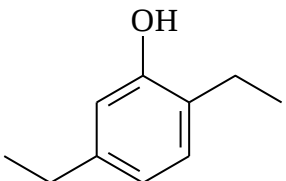
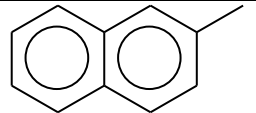
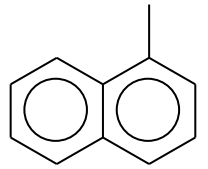
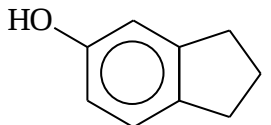
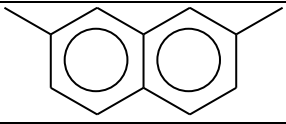
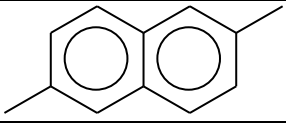
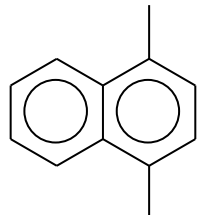
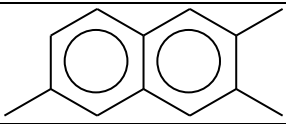
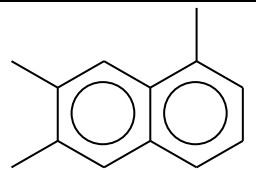
Il solido raccolto dopo la filtrazione (0.1654 g) è stato estratto in Soxhlet con diclorometano per 24 h secondo la procedura messa a punto nel nostro laboratorio per la determinazione del coke, in accordo con quanto riportato in [2]. Meno dell'1% in massa del solido è stato estratto confermando che il residuo della filtrazione era costituito esclusivamente da composti molto pesanti non analizzabili via gas-massa.

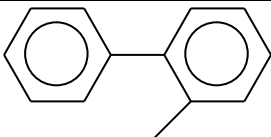
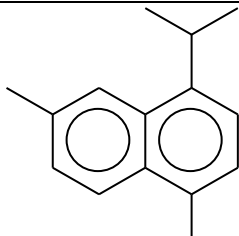
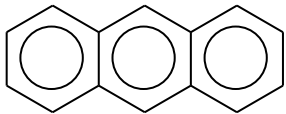
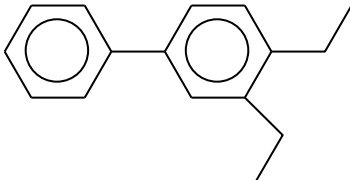
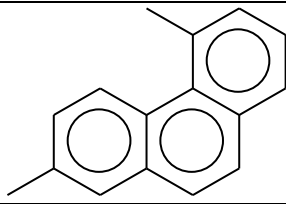
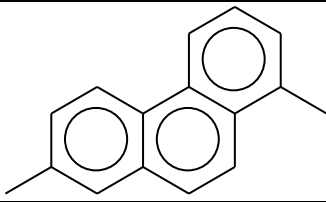
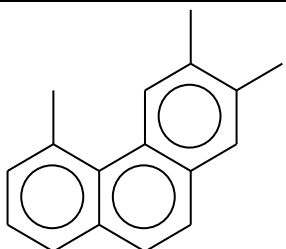
Durante questo campionamento sono state raccolte anche le ceneri accumulate durante la marcia dell'impianto in un barilotto predisposto dalla SOTACARBO. Le ceneri sono state trattate con diclorometano in Soxhlet per 24 h, secondo la procedura riportata in precedenza. L'estratto, corrispondente al 31% del solido campionato, è stato analizzato alla gas-massa ed i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 2.

Tabella 2. Componenti identificati nelle ceneri (campionamento del 22.07.2015)

	Formula	Molecule	Developed Formula	%
1	C_8H_{12}	2,3-dimethyl-cyclohexa-1,3-diene		0.02
2	$C_4H_8O_3$	butyrolactone		0.01
3	C_6H_6O	phenol		0.29
4	$C_6H_8O_2$	2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one		0.07
5	C_7H_8O	2-methyl-phenol		0.21
6	C_7H_8O	3-methyl-phenol		0.84
7	$C_8H_{10}O$	3-ethyl-phenol		0.09
8	$C_8H_{10}O$	2,3-dimethyl-phenol		0.90

	Formula	Molecule	Developed Formula	%
9	$C_8H_{10}O$	2-ethyl-phenol		1.16
10	$C_8H_{10}O$	2,5-dimethyl-phenol		0.23
11	$C_8H_{10}O$	3,4-dimethyl-phenol		0.53
12	$C_9H_{12}O$	2,3,5-trimethyl-phenol		0.27
13	$C_9H_{12}O$	Isopropyl-phenol		0.57
14	$C_9H_{12}O$	3-ethyl-5-methyl-phenol		0.73
15	$C_9H_{12}O$	2-ethyl-4-methyl-phenol		1.06

	Formula	Molecule	Developed Formula	%
16	$C_9H_{12}O$	2,4,6-trimethyl-phenol		0.93
17	$C_{10}H_{14}O$	2,5-diethyl-phenol		0.63
18	$C_{11}H_{10}$	2-methyl-naphthalene		1.11
19	$C_{11}H_{10}$	1-methyl-naphthalene		1.11
20	$C_9H_{10}O$	2,3-dihydro-1-H-inden-5-ol		1.12
21	$C_{12}H_{12}$	2,7-dimethyl-naphthalene		2.50
22	$C_{12}H_{12}$	2,6-dimethyl-naphthalene		3.46
23	$C_{12}H_{12}$	1,4-dimethyl-naphthalene		5.21
24	$C_{13}H_{14}$	2,3,6-trimethyl-naphthalene		2.65
25	$C_{13}H_{14}$	1,6,7-trimethyl-naphthalene		15.01

	Formula	Molecule	Developed Formula	%
26	C ₁₃ H ₁₂	2-methyl-1,1'-biphenyl		4.80
27	C ₁₅ H ₁₈	4-isopropyl-1,6-dimethyl-naphthalene		3.66
28	C ₁₄ H ₁₀	anthracene		6.24
29	C ₁₆ H ₁₈	3,4-diethyl-1,1'-biphenyl		34.10
30	C ₁₆ H ₁₄	2,5-dimethyl-phenanthrene		5.15
31	C ₁₆ H ₁₄	1,7-dimethyl-phenanthrene		5.35
32	C ₁₆ H ₁₄	2,3,5-trimethyl-phenanthrene		traces

Raccolta del 09.09.2015

Pur avendo predisposto il riscaldamento del tubo di prelievo in acciaio tramite nastro riscaldante (Figura 4), causa mancanza di corrente elettrica per un guasto dovuto alle avverse condizioni meteorologiche, siamo stati costretti a campionare a temperatura ambiente per soli 14 minuti.

N.B.: rispetto agli altri campionamenti, dopo evaporazione, il TAR presenta un aspetto oleoso.

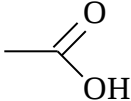
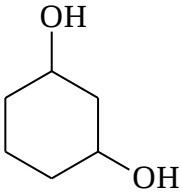
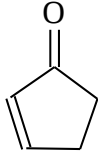
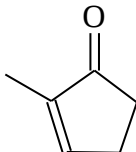
Il campione, prima del trattamento in evaporatore rotante, è stato filtrato per eliminare le particelle solide in sospensione.

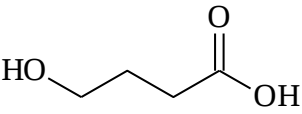
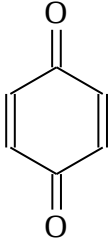
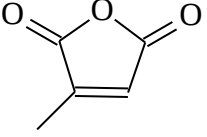
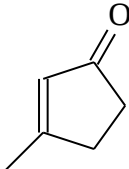
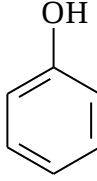
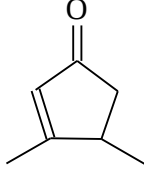
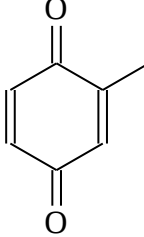
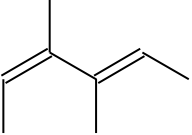
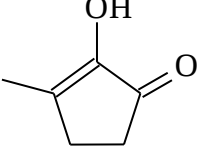
Massa solido raccolto dopo filtrazione ed evaporazione: 0.394 g (262 g/m^3_n)
I risultati dell'analisi gas-massa sono riportati nella Tabella 3.

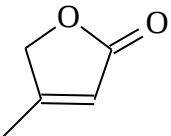
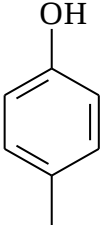
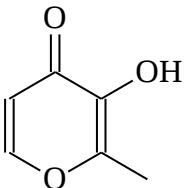
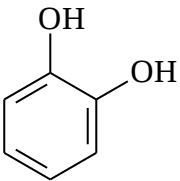
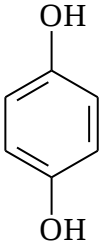
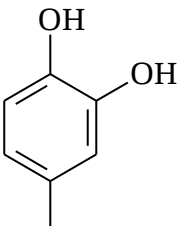
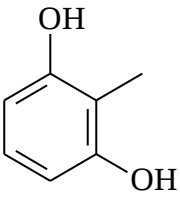
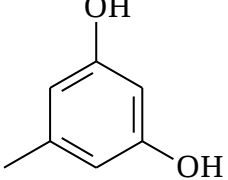


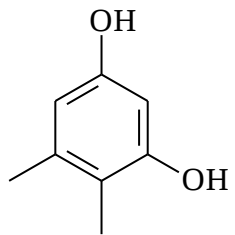
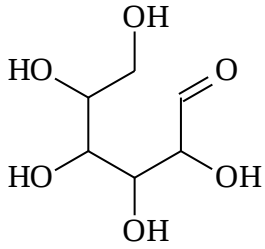
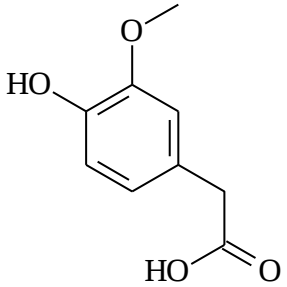
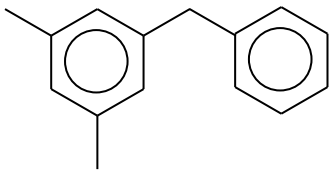
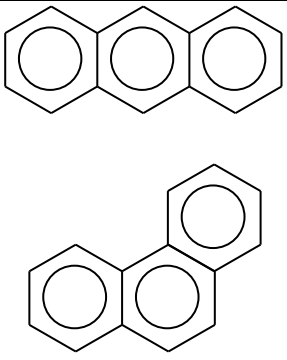
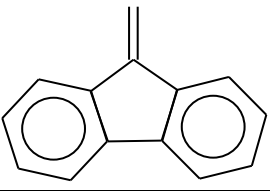
Figura 4. Prelievo TAR del 09 settembre 2015

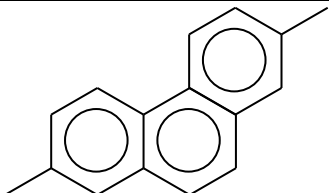
Tabella 3. Componenti del TAR (campionamento del 09.09.2015)

	Formula	Molecule	Developed Formula	%
1	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	acetic acid		3.83
2	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$	1,3-cyclohexanediol		0.17
3	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$	2-cyclopenten-1-one		0.35
4	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	2-methyl-2-cyclopenten-1-one		1.99

	Formula	Molecule	Developed Formula	%
5	$C_4H_8O_3$	4-hydroxy-butanoic acid		0.51
6	$C_6H_4O_2$	p-benzoquinone		0.56
7	$C_5H_4O_3$	3-methyl-2,5-Furandione		0.56
8	C_6H_8O	3-methyl-2-cyclopenten-1-one		2.79
9	C_6H_6O	phenol		0.89
10	$C_7H_{10}O$	3,4-dimethyl-2-cyclopenten-1-one		1.12
11	$C_7H_6O_2$	2-methyl-p-benzoquinone		0.99
12	C_8H_{14}	3,4-dimethyl-2,4-hexadiene		0.47
13	$C_6H_8O_2$	2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one		1.72

	Formula	Molecule	Developed Formula	%
14	C ₅ H ₆ O ₂	4-methyl-5H-furan-2-one		0.42
15	C ₇ H ₈ O	4-methyl-phenol		5.55
16	C ₆ H ₆ O ₃	3-idrossi-2-metil-4H-piran-4-one (maltolo)		1.34
17	C ₆ H ₆ O ₂	1,2-benzendiolo (catechol)		9.99
18	C ₆ H ₆ O ₂	1,4-benzendiolo (idrochinone)		3.87
19	C ₇ H ₈ O ₂	4-metil-1,2-benzendiolo		11.16
20	C ₇ H ₈ O ₂	2-metil-1,3-benzendiolo		4.97
21	C ₇ H ₈ O ₂	5-metil-1,3-benzendiolo (3,5-didroksi-toluene)		11.19

	Formula	Molecule	Developed Formula	%
22	$C_8H_{10}O_2$	4,5-dimethyl-1,3-benzendiol		7.75
23	$C_6H_{12}O_6$	D-Allose		15.02
24	$C_9H_{10}O_4$	Vanillacetic acid		6.87
25	$C_{15}H_{16}$	1-benzyl-3,5-dimethyl-benzene		2.47
26	$C_{14}H_{10}$	Antracene or phenanthrene		3.25
27	$C_{14}H_{10}$	9H-fluorene-9-methylene		traces

	Formula	Molecule	Developed Formula	%
28	C ₁₆ H ₁₄	2,7-dimethyl-phenanthrene		0.19

Dai risultati esposti si possono trarre alcune considerazioni :

La quantità di TAR determinata nel campionamento del 9 settembre 2015 è circa il 40% maggiore di quella del campionamento del 22 luglio 2015.

Come evidenziato dalle nostre tabelle, la miscela che viene definita TAR è molto complessa. Le sostanze identificate possono essere raggruppate per gruppi (secondo il protocollo TAR dell'Energy project ERK6-CT1999-2002 [1]): acidi, zuccheri, aldeidi e chetoni, fenoli, furani, ossigenati misti, idrocarburi aromatici, PAHs (idrocarburi poliaromatici), aromatici contenenti azoto.

Le analisi del TAR dei due campionamenti, hanno messo in evidenza la presenza di sostanze appartenenti a questi gruppi, ad eccezione degli idrocarburi aromatici e degli aromatici contenenti azoto. I PAHs sono presenti solo nel campionamento del 9 settembre. Per entrambi i campionamenti, la sostanza in maggior percentuale è uno zucchero, il D-Allose. Nelle Figure 5 e 6 sono riportati i confronti delle % in peso dei diversi gruppi di componenti per i due prelievi di luglio e di settembre, classificati secondo [1] (Figura 5) o in base il numero di atomi di carbonio, C_n (Figura 6), secondo i requisiti per "Gaseous Fuels for TEDOM Engines", Regulation n° 61-0-0282-1.

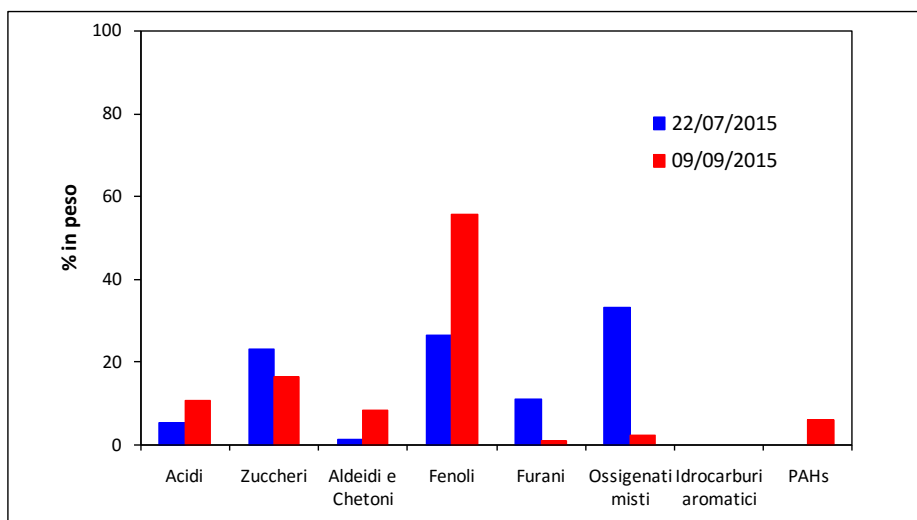


Figura 5. Confronto tra le composizioni del TAR dei prelievi effettuati a luglio e a settembre. I componenti sono raggruppati secondo la classificazione riportata in [1].

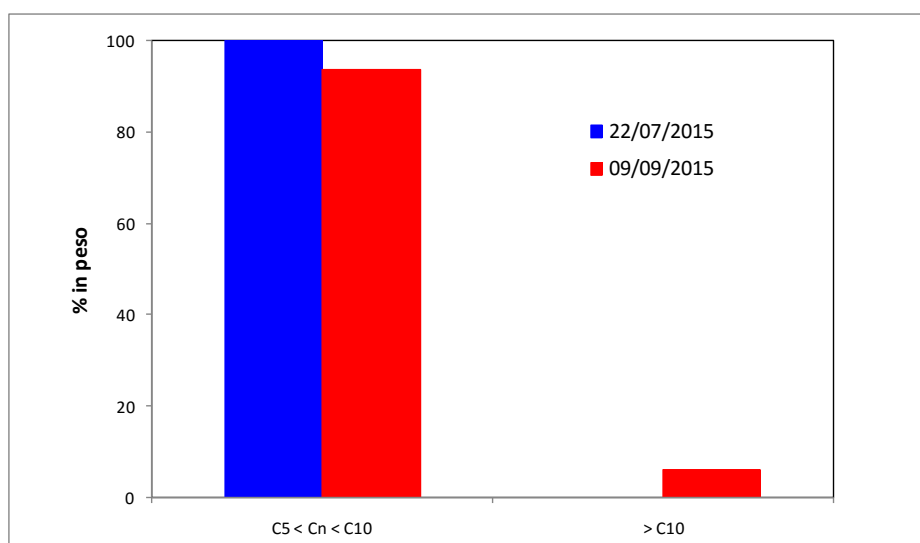


Figura 6. Confronto tra le composizioni del TAR dei prelievi effettuati a luglio e a settembre. I componenti sono raggruppati in base al numero di atomi di carbonio, C_n , secondo i requisiti per "Gaseous Fuels for TEDOM Engines".

Le differenze evidenziate fra la quantità e i componenti del TAR sono probabilmente da attribuirsi a diverse condizioni di marcia dell'impianto. Tuttavia, due soli campionamenti non permettono di collegare con sicurezza la diversa distribuzione dei prodotti con i parametri operativi dell'impianto.

I risultati ottenuti vanno considerati preliminari per la messa a punto del campionamento e dei successivi trattamenti dei campioni.

L'analisi delle cosiddette ceneri (effettuata solo nella marcia del 22 luglio) ha evidenziato una distribuzione delle sostanze costituenti molto diversa; infatti, dei gruppi di sostanze previsti, sono presenti soprattutto i PAHs e non sono più presenti gli zuccheri. Questo indica che i PAHs tendono a concentrarsi nel TAR insolubile. I risultati ottenuti sono riassunti nelle Figure 7 e 8, dove sono mostrate le diverse distribuzioni in peso nel prelievo e nelle ceneri per la marcia di luglio 2015.

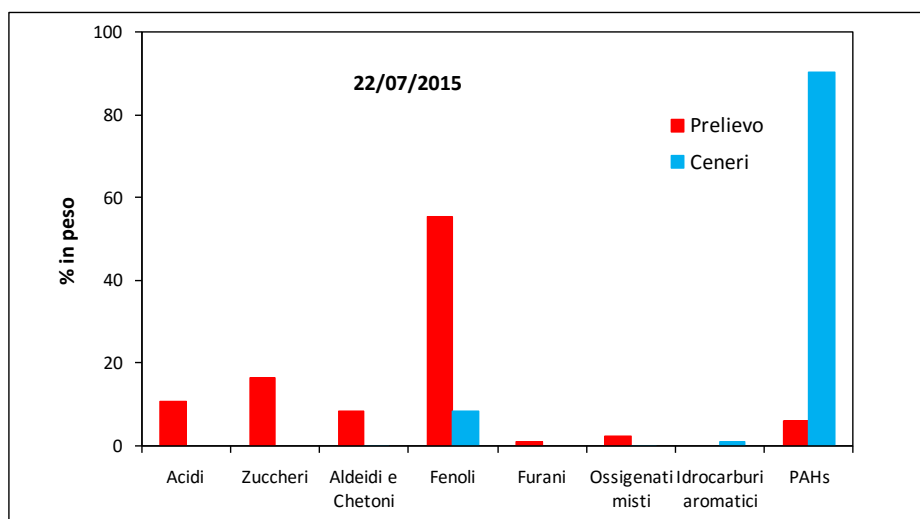


Figura 7. Confronto tra le composizioni del TAR nel prelievo e nelle ceneri per la marcia di luglio 2015. I componenti sono raggruppati secondo la classificazione riportata in [1].

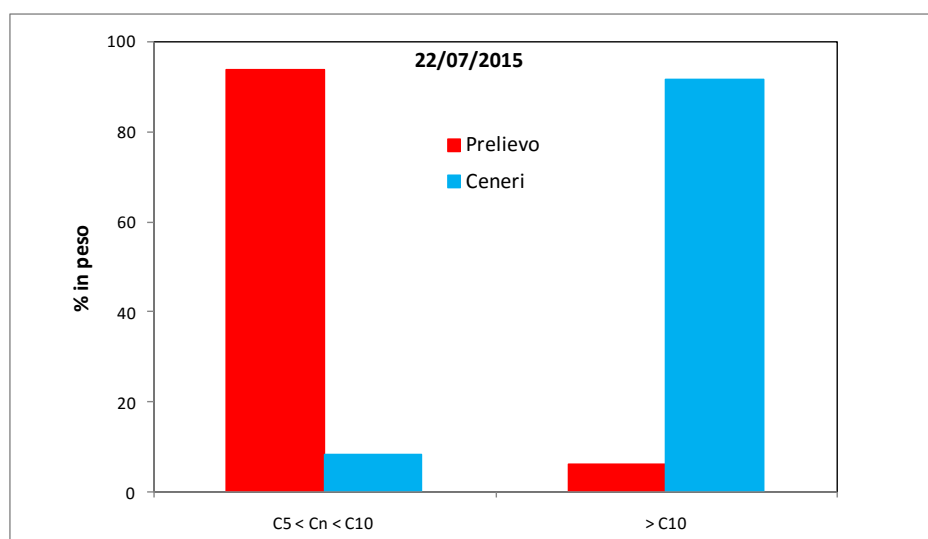


Figura 8. Confronto tra le composizioni del TAR nel prelievo e nelle ceneri per la marcia di luglio 2015. I componenti sono raggruppati in base al numero di atomi di carbonio, C_n , secondo i requisiti per "Gaseous Fuels for TEDOM Engines".

Riteniamo che l'utilizzo di una linea riscaldata ad almeno 220 °C sia indispensabile per il campionamento del TAR, allo scopo di ottimizzare la raccolta dei componenti più pesanti. Si pensa inoltre di migliorare ulteriormente il prelievo utilizzando più trappole di raccolta in serie, raffreddate in un bagno a ghiaccio per favorire la velocità di condensazione ed evitare la concentrazione delle soluzioni per evaporazione del solvente.

2.3 Analisi dei contaminanti

Dopo gorgogliamento del gas, per un dato periodo di tempo, le soluzioni di:

- NaOH per la determinazione dell'acidità totale del gas e degli alogenuri
- H_2SO_4 per la determinazione del contenuto di ione ammonio come NH_3
- Acetato di Zinco per la determinazione dei solfuri
- Solfato di Rame per la determinazione del contenuto di umidità

sono state analizzate con le metodiche riportate di seguito.

METODICHE ANALITICHE

- Acidità totale: la miscela di gas è stata fatta gorgogliare in una soluzione a titolo noto di H_2SO_4 . 1mL della soluzione è stato diluito a 50 mL con acqua distillata. La soluzione è stata titolata volumetricamente con NaOH a titolo noto. La misura è stata ripetuta 3 volte.
- Ammonio: la miscela di gas è stata fatta gorgogliare in una soluzione a titolo noto di NaOH (Figura 9). 1mL della soluzione è stato diluito a 50 mL con acqua distillata. La soluzione è stata titolata volumetricamente con HCl a titolo noto. La misura è stata ripetuta 3 volte.
- Solfuri: la miscela di gas è stata fatta gorgogliare in una soluzione a titolo noto di $ZnAc_2$. Si è osservata la formazione del precipitato bianco di ZnS. La soluzione contenente lo ZnS solido è stata

filtrata sotto vuoto. Il prodotto solido è stato lavato con acqua distillata, essiccato e pesato (Figura 10).

- Alogenuri: la miscela di gas è stata fatta gorgogliare in una soluzione a titolo noto di NaOH. 10 mL della soluzione sono stati neutralizzati con H_2SO_4 . La determinazione degli alogenuri è stata fatta per titolazione con $AgNO_3$ a titolo noto e K_2CrO_4 come indicatore.
- Umidità: la miscela di gas è stata fatta gorgogliare in una soluzione a titolo noto di $CuSO_4$. Il titolo dello ione $Cu(II)$ è stato determinato attraverso titolazione spettrofotometrica (Figura 11). La percentuale di umidità è stata calcolata sulla base della differenza di concentrazione del $Cu(II)$.

Nella tabella seguente sono riportati i risultati analitici, riportati a $1\ m^3_n$.

Tabella 4. Risultati delle analisi delle soluzioni di NaOH, H_2SO_4 , acetato di Zn e solfato di Cu.

Analita	Campagna 1 (30/06/2015)	Campagna 2 (22/07/2015)	Campagna 3 (09/09/2015)
Tempo di prelievo	15 '	45 '	40 '
Contenuto di umidità	4 %	8.9 %	< 1 %
Acidità totale	Non rilevabile	3733 mg H^+	57000 mg H^+
Contenuto di NH_3	Non rilevabile	52133 mg	Non rilevabile
Solfuri come S	Fuori scala	4970 g	89.3 g
Alogenuri	Non rilevabile	Non rilevabile	Non rilevabile
Odore	Forte, pungente	Forte, nauseante	Debole, di fumo
Colore in NaOH	Giallo	Marron scuro	Giallo chiaro



Figura 9. Trappola di NaOH: (a), del 22 luglio 2015; (b), del 9 settembre 2015.



Figura 10. Solfuro di Zn ottenuto dal prelievo: (a), del 22 luglio 2015; (b), del 9 settembre 2015.



Figura 11. Spettrofotometro UV-Vis Varian Cary 60.

Di seguito è riportata la disposizione delle trappole nella Campagna 2 (Figura 12). Come si può notare dalla figura, le trappole contenenti NaOH, H_2SO_4 , acetato di Zn e solfato di Cu, sono state poste in serie e l'uscita dell'ultima trappola è stata poi collegata al flussimetro a bolle e, in seguito, alla sacca per il prelievo del gas. Con questo allestimento, però, si è notato che, seppur per brevi periodi, il passaggio del gas sembrava essersi interrotto, probabilmente a causa di variazioni nella portata principale. Per questo motivo, nel successivo campionamento del 9 settembre, si è deciso di utilizzare due trappole per volta, secondo quanto riportato nelle Figure 1A e 1B.



Figura 12. Disposizione delle trappole Campagna 2 (22 Luglio 2015)

Nella Figura 13 è riportata l'immagine dell'allestimento del contatore di gas nella campagna 3, in uscita dalle trappole, per la misura del volume di gas fluito attraverso il sistema durante il periodo di prelievo. In uscita dal contatore è visibile la sacca per la raccolta del gas.



Figura 13. Allestimento del contatore di gas Dwyer, Serie GFM2, nel campionamento del giorno 09 settembre 2015.

2.4 Analisi gascromatografiche

Il gas raccolto nelle sacche di prelievo è stato analizzato con un gascromatografo Agilent mod. 6890N (Figura 14), equipaggiato con un iniettore split/splitless, un rivelatore TCD ed un metanatore collegato al rivelatore FID. Il gas è stato iniettato mediante una valvola di campionamento a 6 vie. Le analisi sono state nelle seguenti condizioni sperimentali:

- colonna HP Plot Q, 30 m di lunghezza, diametro interno 530 μm ; spessore del film 40 μm
- gas carrier, He (5 ml/min); modalità constant flow
- rapporto di splittaggio, 15
- T iniettore, 180 °C
- T rivelatori (TCD e FID), 250 °C
- T metanatore, 360 °C
- programmata di temperatura: -40 °C per 3 min, 30 °C/min fino a 200 °C per 7 min.



Figura 14. Strumentazione utilizzata per l'analisi del syngas.

L'analisi quantitativa è stata effettuata mediante calibrazione con 2 miscele standard, fornite dalla SOTACARBO, utilizzando il metodo dello standard esterno. La determinazione dei componenti da C2 a C6, non presenti nelle miscele di calibrazione, è stata effettuata utilizzando il fattore di correzione del metano. I risultati ottenuti sono riportati nella seguente tabella e sono il risultato di almeno tre iniezioni per ogni prelievo.

Come si può notare dalla tabella, la somma dei componenti analizzati è inferiore al 100% nel caso dei prelievi effettuati in assenza della trappola con ghiaccio. Tale risultato può essere spiegato con la presenza di umidità, che non viene determinata mediante l'analisi GC. Nel caso del prelievo del 9 settembre, la somma è leggermente maggiore del 100%, ma comunque all'interno dell'errore sperimentale della tecnica, che in genere è < del 5%. E' opportuno notare che l'utilizzo dell'elio come gas carrier potrebbe portare ad una sottostima dell' H_2 , soprattutto a basse concentrazioni di quest'ultimo, a causa del valore simile di termoconducibilità dei due gas. E' perciò previsto che eventuali prelievi futuri siano analizzati utilizzando due diverse configurazioni dello strumento: una con He e l'altra con N_2 come gas carriers. L'utilizzo dell'azoto come gas di trasporto avrebbe non solo il vantaggio di migliorare la sensibilità dello strumento verso l'idrogeno, ma consentirebbe anche di determinare con precisione anche l'ossigeno, che nelle attuali condizioni sperimentali si presenta come una spalla mal risolta dell' N_2 , di difficile integrazione. L'utilizzo di un maggior numero di miscele standard di calibrazione consentirebbe inoltre di determinare le concentrazioni dei vari componenti con maggiore accuratezza.

Tabella 5. Risultati delle analisi gascromatografiche.

Data prelievo:	30/06/15*	22/07/15*	09/09/15
Componente	Amt (%vol)	Amt (%vol)	Amt (%vol)
H ₂	n.d.	8.08	7.72
N ₂	51.34	56.28	65.21
O ₂	~14	n.d.	n.d.
CO	26.30	17.51	14.06
C ₁	1.87	2.09	1.92
CO ₂	0.05	8.37	11.43
C ₂ ⁼	0.22	n.d.	0.11
C ₂	0.15	0.21	0.18
C ₃ ⁼	0.17	0.06	0.12
C ₃	0.03	0.07	0.05
C ₄ totali	0.14	0.10	0.14
C ₅ totali	0.32	0.17	0.05
C ₆ totali	0.02	0.09	0.01
% totale	~95	93.03	101

*Il prelievo è stato fatto in assenza della trappola con ghiaccio.

3 Conclusioni

A conclusione di questa attività è stato possibile mettere a punto una procedura di prelievo per la determinazione dei macrocostituenti e dei principali contaminanti del syngas proveniente dalla gassificazione di carbone e biomasse. Tuttavia alcuni aspetti della procedura possono essere ulteriormente migliorati. Particolare attenzione deve essere rivolta alla temperatura di prelievo del TAR, che deve consentire la raccolta delle frazioni più pesanti senza che si verifichino intasamenti della linea di campionamento, almeno per la durata del prelievo. Anche l'analisi gascromatografica del syngas deve essere ottimizzata in relazione alla determinazione delle concentrazioni di H₂ e di O₂. Un ulteriore aspetto che potrebbe essere approfondito riguarda il prelievo di un campione di syngas dove possano essere determinati per via gascromatografica sia L'H₂S che il COS, che al momento vengono indistintamente quantificati come solfuri dopo gorgogliamento nella soluzione di acetato di zinco.

4 Riferimenti bibliografici

1. J.P.A. Neeft ed altri, "Guideline for Sampling and Analysis of TAR and Particles in Biomass Producer Gases", Energy project ERK6-CT1999-2002.
2. P. Magnoux, P. Roger, C. Canaff, V. Fouché, N.S. Gnep, M. Guisnet, Stud. Surf. Sci. Catal. 34 (1987) 317-33.

5 Curriculum del Gruppo di Ricerca

Università degli Studi di Cagliari
Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche

Gruppo di ricerca "Chimica Industriale"
(M. G. Cutrufello, Roberto Monaci, Elisabetta Rombi, Italo Ferino)

Gruppo di ricerca "Equilibri in soluzione e composti di coordinazione"
(Tiziana Pivetta)

Lo staff permanente dei due laboratori è costituito da cinque ricercatori, affiancati da due tecnici. L'attività scientifica del gruppo di "Chimica Industriale" è indirizzata allo studio dei solidi (in particolare ossidi metallici, metalli supportati, supporti ad alta area superficiale) per applicazioni in adsorbimento e catalisi. Il gruppo ha competenze che vanno dalla sintesi e caratterizzazione al testing delle loro performance in applicazioni di potenziale interesse industriali. Nel campo della caratterizzazione, anche in collaborazione con altri gruppi di ricerca del dipartimento, vengono studiate le proprietà della struttura, morfologia, tessitura, redox e acido-base dei materiali con diverse tecniche quali: diffrazione di raggi X, spettroscopia IR, microscopia elettronica, adsorbimento fisico di azoto, tecniche a temperatura programmata, microcalorimetria di adsorbimento. In alcuni casi, i catalizzatori sono caratterizzati anche dopo l'uso per verificare eventuali modificazioni delle proprietà superficiali in seguito alla reazione e/o per analizzare la natura e la composizione di eventuali depositi carboniosi (coke). Lo studio delle prestazioni dei materiali è condotto in impianti da laboratorio che impiegano reattori o adsorbitori a letto. I campi di applicazione vanno dall'impiego di zuccheri da materie prime rinnovabili per l'ottenimento di combustibili e chemical commodities, ai processi di purificazione e conversione di syngas; in particolare si può citare la rimozione da correnti di idrogeno di CO (per via catalitica) e di H₂S (per adsorbimento reattivo), la produzione di CH₄ ed il sequestro della CO₂. L'attività scientifica del gruppo di "Equilibri in soluzione e composti di coordinazione" è principalmente rivolta alla sintesi e caratterizzazione di complessi metallici con attività antitumorale, all'analisi chemiometrica e all'analisi ambientale. Alcune tematiche svolte in quest'ultimo ambito hanno riguardato l'analisi dell'impianto di trattamento delle acque provenienti dai bacini degli sterili della miniera di Masua, l'analisi spettrofotometrica NIR/MIR di latte proveniente da aziende lattiero-casearie e relativo iter all'interno del laboratorio di analisi, la valutazione delle caratteristiche qualitative di alcuni siti dell'acquifero sotterraneo insediato nell'anello metallifero dell'iglesiente, i piani di caratterizzazione dell'area del Sulcis Iglesiente in relazione ai metodi analitici per la valutazione di un campione di suolo.