



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Produzione di energia elettrica e idrogeno dal syngas proveniente dalla gassificazione del carbone

*C. Frau, F. Ferrara, M. Caboni, A. Plaisant, P. Miraglia,
F. Tedde, A. Pettinau*



PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA E IDROGENO DAL SYNGAS PROVENIENTE DALLA
GASSIFICAZIONE DEL CARBONE

C. Frau, F. Ferrara, M. Caboni, A. Plaisant, P. Miraglia, F. Tedde, A. Pettinau (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 1: SPERIMENTAZIONE E OTTIMIZZAZIONE DI IMPIANTI DI
GASSIFICAZIONE: PRODUZIONE, TRATTAMENTO E CONVERSIONE DEL
SYNGAS PRODOTTO DALLA GASSIFICAZIONE DEL CARBONE IN
IMPIANTI EQUIPAGGIATI CON CATTURA DELLA CO₂

RELAZIONE TECNICA

**PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA E IDROGENO
DAL SYNGAS PROVENIENTE DALLA GASSIFICAZIONE
DEL CARBONE**

 SOTACARBO <small>SOCIETÀ TECNOLOGIE AVANZATE CARBONE S.P.A.</small>		PROGETTO DI RICERCA CERSE 3	
Rev.	Data		
0	30.09.2011	Caterina Frau Francesca Ferrara Monica Caboni Alberto Plaisant Paolo Miraglia Fabrizio Tedde Alberto Pettinau	

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 OR1 "Sperimentazione e ottimizzazione di impianti di gassificazione: produzione, trattamento e conversione del syngas prodotto dalla gassificazione del carbone in impianti equipaggiati con cattura della CO₂" sono previste attività sperimentali da effettuarsi presso gli impianti della Piattaforma Pilota Sotacarbo.

La rendicontazione economica di tali attività è contenuta nel documento economico relativo all'obiettivo OR1.

Indice

Premessa	2
1. Introduzione	4
2. Configurazione impiantistica	5
2.1 Sezione di gassificazione	6
2.2 Sezione di lavaggio del syngas	8
2.3 Sezione di desolforazione a freddo del syngas	9
2.4 Sezione di produzione di energia elettrica	10
2.5 Sezione di desolforazione a caldo del syngas	11
2.6 Sezione di co-shift	12
2.7 Sezione di assorbimento dell'anidride carbonica.....	14
2.8 Sezione di purificazione dell'idrogeno	16
2.9 Principali apparecchiature ausiliarie	17
2.10 Sistema di campionamento e analisi	19
2.11 Principali interventi apportati all'impianto nel corso del progetto.....	20
3. Obiettivi della sperimentazione	22
3.1 Produzione di energia elettrica.....	22
3.2 Produzione di idrogeno.....	23
4. Organizzazione della campagna sperimentale	24
4.1 Programmazione dei test sperimentali	24
4.2 Combustibili impiegati	25
5. Generazione di energia elettrica	27
5.1 Prestazioni generali delle apparecchiature di trattamento del syngas	27
5.2 Motore a combustione interna	28
6. Prestazioni dell'impianto in fase di produzione di idrogeno	31
6.1 Prestazioni generali delle apparecchiature di trattamento del syngas	31
7. Conclusioni	35
8. Riferimenti	36

1. Introduzione

Nell'ambito delle attività di ricerca per lo sviluppo di un processo di gassificazione del carbone e trattamento del syngas per una produzione di idrogeno ed energia elettrica a emissioni estremamente ridotte di agenti inquinanti e di anidride carbonica, Sotacarbo ha sviluppato una piattaforma pilota (figura 1.1) comprendente due impianti di gassificazione in letto fisso up-draft e una linea per la depurazione e lo sfruttamento energetico del syngas.



Figura 1.1. La piattaforma pilota Sotacarbo.

In particolare, le sperimentazioni di cui è oggetto il presente documento sono state effettuate nell'impianto pilota della piattaforma.

Tale impianto, oltre alla sezione di gassificazione, per la cui descrizione dettagliata si rimanda al documento “Test sperimentali di gassificazione in letto up-draft presso la piattaforma pilota Sotacarbo” (Pettinau et al., 2011) sviluppato nell'ambito dello stesso progetto di ricerca, comprende due differenti linee di trattamento del syngas, dedicate una alla produzione di energia elettrica e una, operante ad alta temperatura, alla produzione di idrogeno.

2. Configurazione impiantistica

Con riferimento alla figura 2.1, il syngas proveniente dal gassificatore pilota viene inviato a una unità compatta che è composta da tre differenti colonne: una torre di lavaggio (scrubber) per il raffreddamento del syngas e la prima rimozione di polveri e tar; un primo stadio di desolfurazione a freddo, utilizzando una soluzione acquosa di soda; un precipitatore elettrostatico (ESP) per la rimozione delle polveri e del tar residui.

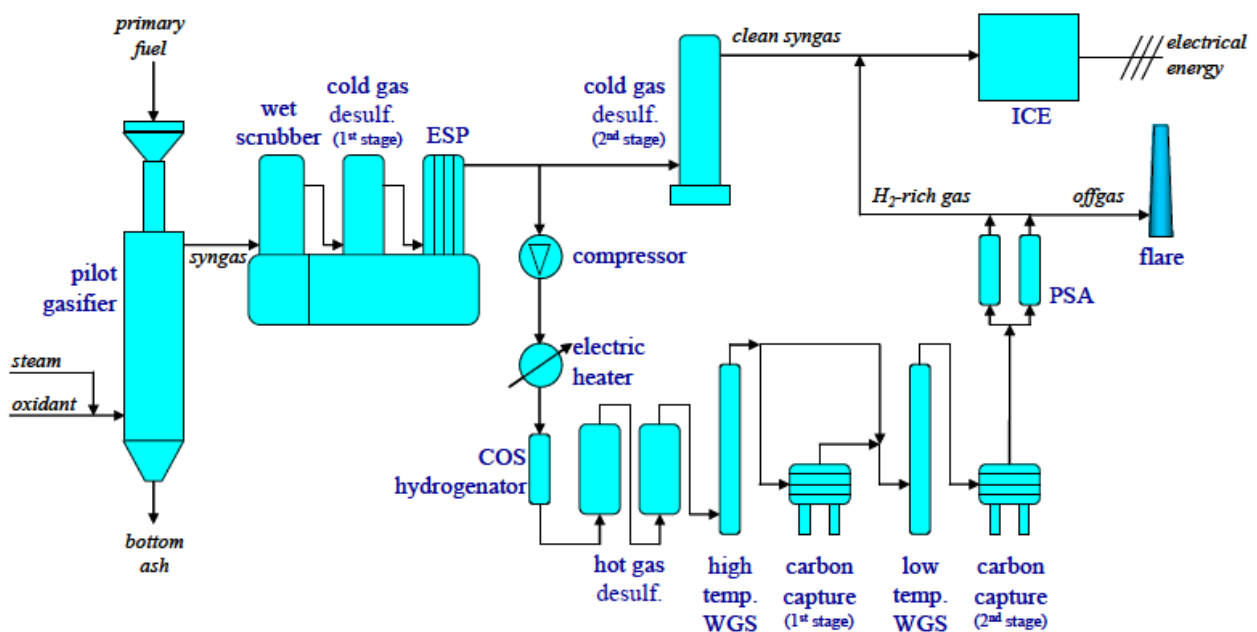


Figura 2.1. Schema di flusso semplificato dell'impianto pilota (Pettinau et al., 2011).

A valle del precipitatore elettrostatico, nelle condizioni nominali di funzionamento, il syngas viene inviato (totalmente o parzialmente) a un secondo stadio di desolfurazione a freddo, costituito da una colonna a riempimento che è stata progettata per operare il lavaggio della corrente mediante una miscela di soda e ipoclorito di sodio in soluzione acquosa e, successivamente, a un motore a combustione interna della potenza nominale di circa 24 kW (elettrici) per la produzione di energia elettrica.

Alternativamente, una porzione del syngas, pari a circa 20-25 Nm³/h, può essere inviata alla linea di trattamento a caldo e produzione di idrogeno. In tale linea il gas è compresso (quanto basta per vincere le perdite di carico nelle apparecchiature a valle), riscaldato (fino a circa 350-400 °C) e

inviato a un sistema di desolforazione a caldo, a un sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO₂ e, infine, a una unità di purificazione dell'idrogeno. In particolare, l'unità di desolforazione a caldo comprende due reattori, in configurazione lead-leg, riempiti con un sorbente a base di ossidi metallici, che consentono una rimozione accurata (fino a 1 ppm) dei composti dello zolfo presenti nel syngas. L'unità di CO-shift e assorbimento della CO₂ (quest'ultimo effettuato mediante una soluzione acquosa di monoetanolamina in un reattore a bolle) consente l'arricchimento in idrogeno del syngas, idrogeno che viene successivamente purificato in una unità PSA (pressure swing adsorption) fino a una purezza massima dell'ordine del 97%, come è risultato dalle precedenti campagne sperimentali condotte sull'impianto (Pettinau et al., 2011). Tale purezza, pur essendo significativamente inferiore all'attuale stato dell'arte della tecnologia PSA (Chiesa et al., 2005), è pienamente in linea con il possibile utilizzo dell'idrogeno prodotto per l'arricchimento del syngas da inviare al motore a combustione interna.

La taglia della linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno, sebbene sia molto inferiore rispetto alle taglie degli impianti commerciali, è stata assunta in quanto garantisce un buon compromesso tra i ridotti costi di sperimentazione e l'accuratezza dei risultati, utilizzabili per un futuro scale-up dell'impianto (Amorino et al., 2007).

Nel seguito è presentata una descrizione più dettagliata delle singole sezioni impiantistiche per la produzione di idrogeno ed energia elettrica.

2.1 SEZIONE DI GASSIFICAZIONE

Il gassificatore pilota della piattaforma Sotacarbo è un letto fisso up-draft di tecnologia derivante dalla Wellman-Galusha (opportunamente adattata alla taglia), dalla quale si discosta principalmente per l'assenza di camicia di raffreddamento (le pareti interne sono rivestite in materiale refrattario) e di un agitatore interno, difficilmente realizzabili in un reattore di piccole dimensioni. La scelta di tale tecnologia deriva da un particolare interesse alla applicazione della tecnologia a impianti commerciali di piccola e media taglia.

Esso è progettato per operare con alimentazione ad aria e a pressione pressoché atmosferica. Il combustibile viene introdotto all'interno del gassificatore attraverso un unico condotto coassiale allo stesso reattore e poggia su una griglia metallica che è stata recentemente progettata e realizzata da Sotacarbo. Essa, azionata mediante un pistone, consente lo scarico delle ceneri e la distribuzione della miscela gassificante, che nelle condizioni nominali di funzionamento è costituita da aria

unitamente a vapore. Le due correnti, prima dell'invio al gassificatore, vengono miscelate e preriscaldare in un apposito scambiatore di calore dotato di resistenze elettriche fino al raggiungimento di temperature dell'ordine di 300-350°C, e successivamente immesse al di sotto della griglia.

La potenzialità del reattore, determinata nel corso delle ultime campagne sperimentali, è tipicamente pari a 8-10 kg/h di carbone, corrispondenti a una potenza termica di circa 60-80 kW e a una produzione di syngas pari a circa 40-60 Nm³/h.

In tabella 2.1 vengono riportati, sinteticamente, i valori relativi alle prestazioni del reattore di gassificazione e i principali parametri di funzionamento. Tali valori si riferiscono a uno stato pressoché stazionario, durante il quale il gassificatore è esercito in condizioni nominali (alimentazione ad aria) e alimentato con carbone di origine sudafricana con due differenti classi granulometriche. Per una descrizione più dettagliata delle prestazioni d'impianto e per le metodologie secondo le quali esse sono state determinate si rimanda al documento "Test sperimentali di gassificazione in letto fisso up-draft presso la piattaforma pilota Sotacarbo" (Pettinau et al., 2011) sviluppato nell'ambito del presente progetto di ricerca.

Classe granulometrica	5-8 mm	8-12 mm
<i>Parametri operativi</i>		
Consumo carbone (kg/h)	7,2	6,6
Potere calorifico inferiore del carbone (MJ/kg)	27,18	27,18
Portata d'aria (kg/h)	30,98	29,53
Portata di vapore (kg/h)	4,24	4,76
<i>Composizione del syngas secco (frazioni molari)</i>		
CO	0,2215	0,1783
CO ₂	0,0547	0,0749
H ₂	0,1612	0,1522
N ₂	0,5287	0,5545
CH ₄	0,0122	0,0117
H ₂ S	0,0000	0,0000
COS	0,0001	0,0001
O ₂	0,0214	0,0282
<i>Prestazioni del gassificatore</i>		
Portata massica di syngas (kg/h)	38,51	35,83
Portata volumetrica di syngas (Nm ³ /h)	35,02	31,83
Potere calorifico inferiore del syngas (MJ/kg)	4,56	3,87
Calore specifico a pressione costante (kJ/kg·K)	1,21	1,19
Pressione del syngas (MPa)	0,14	0,14
Temperatura di uscita del syngas (°C)	70,6	75,8
Temperatura massima di reazione (°C)	995,3	1024,0
Rendimento di gas freddo	89,72	77,68%
Rendimento di gas caldo	85,99	73,80%
Resa del gassificatore (Nm ³ /kg)	4,86	4,85

Tabella 2.1. Sintesi delle prestazioni del gassificatore in condizioni nominali.

2.2 SEZIONE DI LAVAGGIO DEL SYNGAS

Il syngas grezzo è inviato a un sistema integrato (figura 2.2) che comprende tre componenti: uno scrubber, un primo stadio di desolforazione a freddo e un precipitatore elettrostatico.



Figura 2.2. Sistema di lavaggio del syngas.

All'interno dello scrubber il syngas viene sottoposto a un lavaggio con acqua che comporta un raffreddamento fino a una temperatura di 50-80 °C e opera una prima rimozione di polveri, tar e delle eventuali tracce di HCl.

Il syngas uscente dallo scrubber è inviato a un primo stadio di desolforazione a freddo, avente lo scopo di ridurre il contenuto di gas acidi corrosivi nel syngas (a tutela delle apparecchiature a valle, con particolare riferimento al precipitatore elettrostatico) soprattutto quando vengono utilizzate tipologie di carbone caratterizzate da un elevato tenore di zolfo. Una colonna a riempimento utilizzando una soluzione acquosa di soda come mezzo solvente opera infatti un primo abbattimento dei composti dello zolfo mediante chemi-assorbimento. Per garantire stabilità nelle

condizioni operative, sulla corrente di lavaggio è effettuato in continuo un controllo del pH con aggiunta di soluzione di soda per correggere l'acidità derivante dall'assorbimento di H₂S e di HCl. Oltre alla desolforazione, in tale apparecchiatura viene completato il processo di raffreddamento e di umidificazione del syngas in modo da rendere più efficace l'azione del campo elettrico a valle.

A valle dell'assorbitore è presente un precipitatore elettrostatico a umido che opera la rimozione delle polveri sottili e del tar residui che, così come il vapore condensato, vengono raccolti insieme alle acque di lavaggio del primo stadio di desolforazione in un collettore comune.

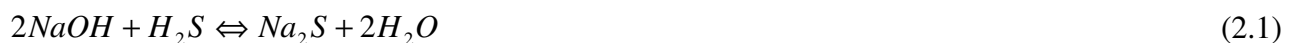
2.3 SEZIONE DI DESOLFORAZIONE A FREDDO DEL SYNGAS

La colonna di desolforazione a freddo (secondo stadio, figura 2.3), progettata per effettuare o completare l'abbattimento dei composti solforati, è dimensionata per trattare l'intera portata di syngas prodotto nel sistema di gassificazione. L'assorbitore è costituito da una colonna a riempimento, nella quale il syngas entra in contatto in controcorrente con un liquido solvente, costituito, secondo le specifiche di progetto, da una miscela di soda (NaOH, al 40% in volume) e ipoclorito di sodio (NaOCl, al 13% in volume) in soluzione acquosa, che porta alla rimozione dell'H₂S tramite assorbimento chimico garantendo concentrazioni residue di composti dello zolfo dell'ordine di poche decine di ppm. La stabilità delle condizioni operative è assicurata mediante un monitoraggio in continuo di pH e pOH, effettuato sul ricircolo della soluzione utilizzata, che avviano il reintegro automatico delle sostanze attive nella soluzione circolante.



Figura 2.3. Colonna di desolforazione a freddo del syngas.

Le principali reazioni che hanno luogo all'interno della colonna a riempimento sono:



2.4 SEZIONE DI PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA

All'uscita del secondo stadio di desolforazione a freddo il syngas, dopo aver attraversato un separatore ciclonico recentemente inserito nella linea per operare l'eliminazione di condense eventualmente formatesi, viene inviato a un motore a combustione interna Tessari (figura 2.4) della potenza nominale di 24 kW elettrici. Il motore è alimentato con il syngas prodotto dal processo di gassificazione e preventivamente depurato, eventualmente arricchito con l'idrogeno prodotto nella linea di trattamento a caldo del syngas o proveniente da stoccaggio in bombole mediante una linea dedicata.



Figura 2.4. Motore a combustione interna.

Il motore a combustione interna è collegato a un elettrogeneratore e l'energia elettrica prodotta viene successivamente dissipata con un sistema di lampade a resistenza.

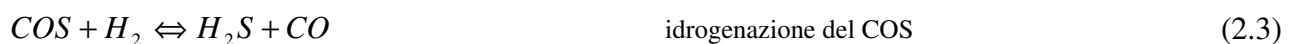
2.5 SEZIONE DI DESOLFORAZIONE A CALDO DEL SYNGAS

Una porzione del syngas prodotto (circa 20-25 Nm³/h) può essere inviato, mediante un compressore volumetrico a lobi, a uno scambiatore di calore a resistenza elettrica, che opera il riscaldamento fino a una temperatura compresa tra 300 e 550 °C (tipicamente 350-400 °C). Successivamente, il syngas viene inviato a un sistema di desolfurazione costituito da un reattore catalitico che opera l'idrogenazione del COS (che reagisce con parte dell'idrogeno presente nel gas dando luogo alla formazione di H₂S) e due reattori a letto fisso in cui l'H₂S viene adsorbito chimicamente su sorbenti solidi a base di ossido di zinco (ZnO). I due reattori (figura 2.5) sono collegati in serie: uno opera l'assorbimento vero e proprio e l'altro opera come "guardia", in configurazione lead-leg (Pettinau et al., 2010).



Figura 2.5. Sistema di desolforazione a caldo del syngas.

Complessivamente, il sistema è governato dalle seguenti reazioni, la prima delle quali avviene nel reattore di idrogenazione del COS mentre la seconda è quella di assorbimento vero e proprio (Frau et al., 2009; Tamhancar et al., 1986):



Nel complesso, il sistema è stato dimensionato per garantire concentrazioni residue di composti inferiori a 10 ppm in volume (tipicamente la concentrazione misurata di H₂S è inferiore a 1 ppm) per circa 80 ore di funzionamento con carbone Sulcis ad alto tenore di zolfo (Pettinau et al., 2010).

2.6 SEZIONE DI CO-SHIFT

Il syngas depurato dai composti ridotti dello zolfo mediante trattamento ad alta temperatura (circa 20-25 Nm³/h, con un contenuto di composti solforati, come detto, inferiore ai 10 ppm) è inviato a un sistema integrato di CO-shift e assorbimento dell'anidride carbonica.

Con riferimento alla figura 2.6, a valle del primo stadio di CO-shift, una parte del syngas (circa il 50%, nelle condizioni di progetto) viene refrigerato e inviato allo stadio intermedio di assorbimento della CO₂, al fine di ridurre la concentrazione di anidride carbonica in ingresso al secondo stadio di CO-shift, spostando l'equilibrio verso i prodotti della reazione. Il syngas proveniente dal secondo stadio di CO-shift viene invece inviato per intero al secondo stadio di assorbimento della CO₂ (Amorino et al., 2007).

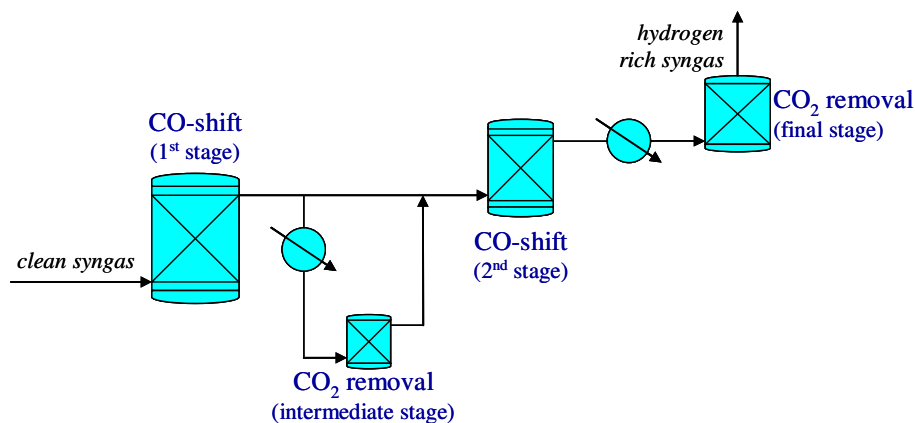


Figura 2.6. Schema di flusso del sistema integrato di CO-shift e assorbimento della CO₂.

Il processo di CO-shift avviene all'interno di due reattori catalitici a letto fisso (figura 2.7), utilizzando catalizzatori non piroforici e operanti ad alta e bassa temperatura (tipicamente 350-400 e 250 °C, rispettivamente). In particolare, durante la campagna sperimentale a cui il presente documento fa riferimento, si è avuto modo di verificare la possibilità di utilizzare, nello stadio ad alta temperatura, dei catalizzatori commerciali a base di ossidi di ferro, rame e cromo; oltre all'azione del ferro, che costituisce l'agente catalizzatore principale, il rame funge da promotore di attività e selettività, mentre il cromo opera un'azione di stabilizzazione. Tali catalizzatori sono stati adoperati in sostituzione a quelli basati su ossidi di metalli nobili, già utilizzati nelle precedenti campagne sperimentali, che avevano presentato problemi di avvelenamento imputabili a cause non bene determinate.



Figura 2.7. Reattori di CO-shift ad alta e bassa temperatura.

In generale il sistema a doppio stadio termico può consentire, con un rapporto molare vapore/CO (in ingresso a ciascuno stadio) pari a circa 2,5, una conversione quasi completa (pari a circa il 98,5%) del monossido di carbonio in idrogeno e CO₂, secondo la ben nota reazione:



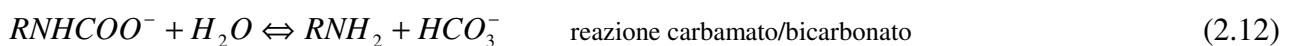
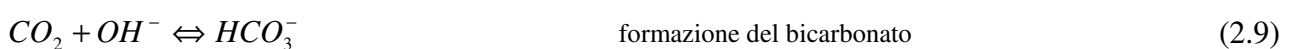
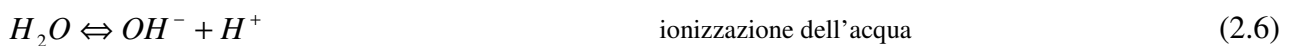
2.7 SEZIONE DI ASSORBIMENTO DELL'ANIDRIDE CARBONICA

La separazione della CO₂ dal syngas è basata su un processo di assorbimento mediante una soluzione acquosa di ammine, in particolare monoetanolamina (MEA), che ha luogo in due identici reattori avanzati a membrana idrofoba polimerica (figura 2.8) alla temperatura di circa 30 °C.



Figura 2.8. Reattori di assorbimento dell'anidride carbonica.

Nello specifico, il gas viene immesso nel reattore attraverso 40 diffusori, mentre la soluzione solvente viene pompata nel reattore, nel quale entra in contatto con la fase gassosa, dando luogo al processo di assorbimento dell'anidride carbonica secondo il seguente meccanismo (Hikita et al., 1977; Dang e Rochelle, 2001; Edali et al., 2007; Kim et al., 2009):



in cui R (nelle reazioni 2.10, 2.11 e 2.12) rappresenta il gruppo CH_2-CH_2OH .

Il gas che fuoriesce dal reattore attraversa una membrana idrofoba polimerica, che opera una separazione spinta del liquido dal gas, e viene inviato alle apparecchiature poste a valle (Ferrara et al., 2009 a).

Per una descrizione più dettagliata di tale sistema e dei risultati conseguiti nel corso delle sperimentazioni si rimanda al documento “Sperimentazione di sistemi di separazione della CO₂ operata sui gas provenienti dal gassificatore della piattaforma pilota Sotacarbo” (Ferrara et al., 2011) elaborato nell’ambito dello stesso progetto di ricerca.

2.8 SEZIONE DI PURIFICAZIONE DELL’IDROGENO

Al fine di depurare l’idrogeno prodotto per poterlo utilizzare per l’arricchimento del syngas da inviare al motore o, in futuro, per alimentare sistemi avanzati di generazione elettrica, la linea è dotata di un processo PSA (Pressure Swing Adsorption) che, mediante l’ausilio di sorbenti solidi a base di zeoliti, purifica l’idrogeno contenuto nel syngas.

Il sistema comprende due reattori identici (figura 2.9), operanti alternativamente in assorbimento e rigenerazione. A differenza del resto della linea di trattamento del syngas, che opera a pressione pressoché atmosferica, il processo di purificazione dell’idrogeno opera alla pressione di circa 0,3-0,5 MPa (ottenuta con un’apposita soffiante).



Figura 2.9. Il sistema PSA per la purificazione dell’idrogeno.

Tipicamente tale sistema consente la purificazione dell'idrogeno fino a una purezza superiore al 97% (Pettinau et al., 2010). Tale valore, come precedentemente accennato, è pienamente compatibile con l'utilizzo dell'idrogeno prodotto per l'arricchimento del syngas da inviare al motore, pur essendo significativamente inferiore rispetto a quello di alcuni processi PSA commerciali, che possono consentire una purezza pari al 99.9999% (Chiesa et al., 2005).

2.9 PRINCIPALI APPARECCHIATURE AUSILIARIE

A parte le apparecchiature ausiliarie del processo di gassificazione, descritte nel documento "Test sperimentali di gassificazione in letto fisso up-draft presso la piattaforma pilota Sotacarbo" (Pettinau et al., 2011) sviluppato nell'ambito del presente progetto di ricerca, l'impianto pilota è dotato di una serie di apparecchiature che ne consentono l'esercizio.

In particolare, l'impianto è dotato di una caldaia per la produzione del vapore necessario al processo di CO-shift e di una torcia (figura 2.10) per la combustione del syngas prodotto durante i transitori e nelle campagne sperimentali nelle quali questo non viene utilizzato per l'alimentazione del motore a combustione interna.

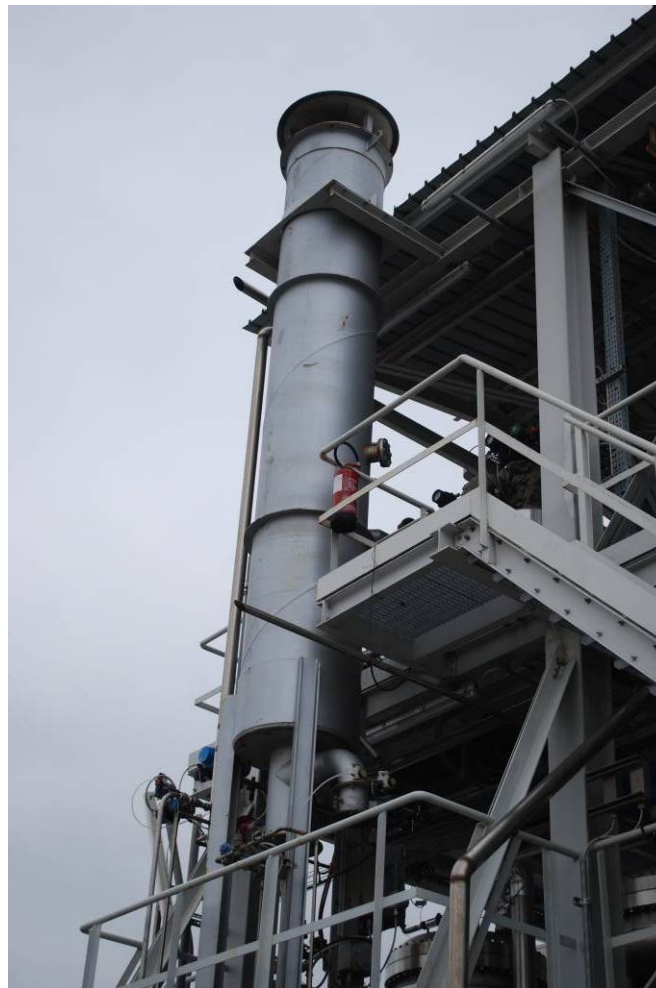


Figura 2.10. La torcia pilota.

Inoltre è presente un sistema di stoccaggio temporaneo dei reflui derivanti dai processi di lavaggio del syngas (scrubber e primo e secondo stadio di desolforazione a freddo) e di assorbimento dell’anidride carbonica. Tali reflui vengono successivamente inviati a ditte esterne autorizzate per lo smaltimento.

Infine è stato recentemente installato un sistema di rigenerazione offline delle ammine impiegate per la separazione della CO₂. Per approfondimenti su tale sistema si rimanda al rapporto “Progettazione, realizzazione e prime prove sperimentali dell’unità di rigenerazione termica di soluzione amminica” (Cali et al., 2011) elaborato nell’ambito dello stesso progetto di ricerca.

2.10 SISTEMA DI CAMPIONAMENTO E ANALISI

A supporto delle sperimentazioni, il sistema è dotato di una serie di strumenti che consentono di monitorare, in modo continuo, i principali parametri in gioco e principalmente le pressioni, le temperature e le portate dei componenti nelle varie sezioni d'impianto.

La composizione del syngas è misurata mediante due misuratori di ossigeno (che assolvono al doppio ruolo di controllo di sicurezza, al fine di evitare il crearsi di atmosfere esplosive, e di indicatore delle prestazioni del processo) e mediante un gas cromatografo portatile Agilent 3000 (figura 2.11), collegato a un pannello collettore (figura 2.12) che raccoglie il gas proveniente dai vari punti di campionamento posti a monte e a valle di ciascuna delle sezioni principali dell'impianto. In particolare, il gas cromatografo fornisce una misura, ogni tre minuti circa, della composizione del syngas nelle specie CO_2 , H_2 , O_2 , CO , CH_4 , N_2 , H_2S , COS , C_2H_6 e C_3H_8 (Ferrara et al., 2009 b)



Figura 2.11. Gas cromatografo portatile per la misura della composizione del syngas.



Figura 2.12. Pannello collettore delle prese di campionamento.

Inoltre un sistema di campionamento e analisi dedicato consente di determinare la concentrazione dei composti organici pesanti (tar) presenti nel syngas. Per la descrizione puntuale del sistema e del suo funzionamento, si rimanda al documento “Sperimentazione di sistemi di campionamento e analisi del tar” (Orsini et al., 2011), sviluppato nell’ambito del presente progetto di ricerca.

2.11 PRINCIPALI INTERVENTI APPORTATI ALL’IMPIANTO NEL CORSO DEL PROGETTO

Al fine di effettuare le prove sperimentali necessarie per la messa a punto dei processi di trattamento del syngas per la produzione di idrogeno ed energia elettrica, oltre agli interventi di manutenzione ordinaria, è stata apportata una serie di modifiche all’impianto, riguardante, in particolare, i seguenti aspetti:

- modifica della linea di alimentazione del syngas al motore;
- modifica della linea di scarico dei separatori dell’anidride carbonica;
- sostituzione del compressore sulla linea del syngas;
- inserimento di nuova strumentazione per la misura della portata sulla linea syngas.

Nel seguito è presentata una sintesi di tali interventi e delle problematiche che hanno portato alla loro realizzazione. Per una descrizione più dettagliata si rimanda al documento “Migliorie

dell'impianto pilota e inserimento della nuova strumentazione" (Calì et al., 2011), sviluppato nell'ambito del presente progetto.

Modifica della linea di alimentazione del syngas al motore

Al fine di annullare il fenomeno della formazione di condense sulla linea di alimentazione del syngas (e di arricchimento dello stesso in idrogeno) al motore, a causa del quale si è riscontrato un malfunzionamento dello stesso per via del deperimento della valvola di regolazione di pressione del gas in ingresso, si è provveduto a inserire un separatore ciclonico che, oltre alle condense, rimuove anche le sospensioni presenti nella corrente gassosa.

Modifica della linea di scarico dei separatori dell'anidride carbonica

In condizioni di progetto, il funzionamento dei reattori per la separazione dell'anidride carbonica prevede l'alimentazione in continuo del solvente fresco e il contemporaneo scarico dell'esausto attraverso il condotto di troppo pieno, attraverso il quale si è evidenziato anche il trafileamento di syngas. Al fine di arginare la perdita è stata operata una modifica impiantistica che consente di effettuare lo scarico utilizzando la valvola manuale posta sul fondo dell'apparecchiatura. La soluzione adottata, tuttavia, è ancora in fase di verifica e ottimizzazione.

Sostituzione del compressore sulla linea del syngas

A seguito di diversi problemi riscontrati nel corso di numerosi test sperimentali, è stata operata la sostituzione del compressore a lobi situato subito a monte del riscaldatore del syngas nella linea a caldo.

Inserimento di nuova strumentazione per la misura della portata sulla linea syngas

Al fine di effettuare un controllo sulla corrente del syngas trattato sono stati inseriti, sulla linea di trattamento, due nuovi misuratori di portata. Nelle precedenti campagne sperimentali, infatti, si è evidenziato che le misurazioni effettuate dal misuratore posto a valle del gassificatore risultavano poco attendibili a causa dello sporco causato dalle impurità presenti nel syngas grezzo. In particolare, i misuratori sono stati collocati a valle dell'elettrofiltro e in uscita dal sistema integrato di CO-shift e separazione della CO₂.

3. Obiettivi della sperimentazione

Nel presente paragrafo sono elencati, in maniera sintetica, i principali obiettivi della campagna sperimentale relativi ai processi di trattamento del syngas per la produzione di idrogeno ed energia elettrica. A tale proposito, l'obiettivo principale dell'intera campagna sperimentale è stato quello di determinare le condizioni ottimali di funzionamento delle singole apparecchiature e la valutazione delle prestazioni globali del sistema.

3.1 PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA

Come precedentemente indicato, le principali apparecchiature costituenti la linea di produzione di energia elettrica sono il sistema di lavaggio del syngas (scrubber, desolforazione a freddo, elettrofiltro) e il motore a combustione interna.

Le prove sperimentali eseguite hanno consentito di fare una valutazione generale delle prestazioni del motore a combustione interna al variare dell'alimentazione, in particolare si è proceduto a inviare al motore syngas proveniente dalla gassificazione di differenti combustibili solidi (carbone sudafricano, miscela di carbone sudafricano e Sulcis, miscela di carbone e biomasse). Contemporaneamente è stato possibile valutare anche l'efficacia dei sistemi di desolforazione a freddo presenti sulla linea di trattamento, principalmente in termini di:

- efficienza di abbattimento dei composti solforati mediante una soluzione acquosa di NaOH al variare della tipologia del syngas (desolforazione a freddo – I stadio);
- efficienza di abbattimento dei composti solforati mediante soluzione acquosa di ammine (MDEA 3M) in corrente di syngas derivante dalla gassificazione di una miscela contenente carbone Sulcis ad alto tenore di zolfo.

La valutazione delle prestazioni del precipitatore elettrostatico è descritta nel dettaglio nel documento “Sperimentazione dei sistemi di lavaggio e dei sistemi di depolverazione elettrostatica” (Calì et al., 2011), redatto nell'ambito del presente progetto di ricerca.

3.2 PRODUZIONE DI IDROGENO

Le principali apparecchiature costituenti la linea di produzione e purificazione dell'idrogeno sono i sistemi di desolforazione a caldo, di CO-shift e assorbimento della CO₂ e di separazione dell'idrogeno stesso (PSA, pressure swing adsorption).

Le prove sperimentali eseguite sono state programmate al fine di raggiungere i seguenti obiettivi principali:

- valutazione dell'efficienza dei catalizzatori a base di ossidi di ferro, rame e cromo posti nel reattore di CO-shift ad alta temperatura;
- valutazione delle prestazioni del sistema integrato di CO-shift e assorbimento dell'anidride carbonica;
- valutazione delle prestazioni globali d'impianto.

Per ciò che riguarda le prestazioni del sistema di assorbimento dell'anidride carbonica, si rimanda al rapporto "Sperimentazione di sistemi di separazione della CO₂ operata sui gas provenienti dal gassificatore della piattaforma pilota Sotacarbo" (Ferrara et al., 2011) elaborato nel corso del presente progetto di ricerca.

Nel presente documento sono indicate in sintesi le prestazioni delle altre apparecchiature della linea di trattamento del syngas e le prestazioni globali dell'impianto relativamente alla produzione di idrogeno.

4. Organizzazione della campagna sperimentale

La campagna sperimentale oggetto del presente studio è stata organizzata a partire dagli obiettivi da perseguire per le varie apparecchiature e dal numero massimo di prove effettuabili, combinando poi tali aspetti al fine di ottimizzare la sperimentazione e di raccogliere il massimo numero possibile di dati nel minimo numero di avviamenti dell'impianto.

4.1 PROGRAMMAZIONE DEI TEST SPERIMENTALI

Relativamente ai test eseguiti sulle linee di produzione dell'energia elettrica (linea a freddo) e di produzione dell'idrogeno (linea a caldo), al fine di raggiungere gli obiettivi di cui al capitolo 3 è stata programmata una serie di 9 prove sperimentali (per un totale di circa 160 ore di sperimentazione), nelle quali le due linee di trattamento sono state testate in differenti condizioni operative. In particolare sulla linea di trattamento a freddo e di produzione dell'energia elettrica sono state condotte 6 prove complessive, eseguite con syngas derivante dalla gassificazione di carbone sudafricano a granulometria controllata (tre prove sperimentali), di una miscela di carbone sudafricano e di carbone Sulcis (una prova sperimentale) e dalla co-gassificazione di carbone e biomasse. Dei tre test sperimentali condotti sulla linea a caldo, tutti eseguiti con syngas derivante dalla gassificazione di carbone sudafricano, solo uno ha interessato anche il separatore di idrogeno, a causa di un malfunzionamento dell'apparecchiatura che non è stato possibile risolvere in tempo utile.

In particolare, la tabella 4.1 riporta una sintesi schematica delle prove sperimentali finora effettuate e delle sezioni impiantistiche volta per volta interessate: gassificazione (GSF, comprendente anche lo scrubber), precipitatore elettrostatico (ESP, *electrostatic precipitator*), desolfurazione a freddo (CGD, *cold gas desulphurization*), motore a combustione interna (ICE, *internal combustion engine*), trattamento a caldo del syngas (HGT, *hot gas treatment*, comprendente i processi di desolfurazione a caldo, CO-shift e separazione dell'anidride carbonica) e purificazione dell'idrogeno (HSP, *hydrogen separation*).

Data	Obiettivo principale	Sezioni d'impianto interessate					
		GSF	ESP	CGD	ICE	HGT	HSP
24/03/2011	Gassificazione, desolf. a freddo (I stadio) e motore	X		X	X		
07/04/2011	Gassificazione con linea a caldo	X				X	
19/05/2011	Gassificazione, desolf. a freddo (I stadio) e motore	X		X	X		
09/06/2011	Gassificazione con linea a caldo	X				X	X
15/06/2011	Gassif., desolf. a freddo (I e II stadio) e sep. CO ₂	X		X	X		
30/06/2011	Cogassificazione carbone/biomasse	X		X	X		
14/07/2011	Cogassificazione carbone/biomasse	X		X	X		
21/07/2011	Gassificazione con linea a caldo	X		X	X	X	

Tabella 4.1. Organizzazione dei test sperimentali.

4.2 COMBUSTIBILI IMPIEGATI

Come enunciato in precedenza, i test sperimentali sulla piattaforma pilota sono stati eseguiti con carbone sudafricano, a basso tenore di zolfo, puro, miscelato con carbone Sulcis, ad alto tenore di zolfo, o con pellet di legno. Tali combustibili, nonché le miscele degli stessi, sono stati caratterizzati nei laboratori Sotacarbo.

In particolare, di tali combustibili è stata effettuata l'analisi immediata (mediante termogravimetro), l'analisi elementare (mediante il determinatore CHN/S) e l'analisi calorimetrica per la determinazione del potere calorifico superiore. I risultati delle analisi effettuate sono riportate nella tabella 4.2.

<i>Tipologia di combustibile</i>	<i>carb. sudafr.</i>	<i>carb. Sulcis</i>	<i>pellet legno</i>
<i>Analisi immediata (in massa)</i>			
Carbonio fisso	72,58 %	40,65 %	17,70 %
Umidità	3,64 %	7,45 %	8,57 %
Volatili	8,81 %	40,45 %	73,32 %
Ceneri	14,97 %	11,45 %	0,42 %
<i>Analisi elementare (in massa)</i>			
Carbonio totale	75,56 %	66,49 %	79,51 %
Idrogeno	3,86 %	6,18 %	11,18 %
Azoto	1,40 %	1,41 %	0,32 %
Zolfo	0,57 %	7,02 %	0,00 %
Umidità	3,64 %	7,45 %	8,57 %
Ceneri	14,97 %	11,45 %	0,42 %
<i>Potere calorifico</i>			
Potere calorifico superiore	28,10 MJ/kg	22,59 MJ/kg	18,45 MJ/kg
Potere calorifico inferiore	27,18 MJ/kg	21,07 MJ/kg	16,85 MJ/kg

Tabella 4.2. Caratterizzazione dei combustibili impiegati.

Per approfondimenti su tali analisi e sulle metodologie che stanno alla base delle stesse si rimanda al documento “Test sperimentali di gassificazione in letto fisso up-draft presso la piattaforma pilota Sotacarbo” (Pettinau et al., 2011), redatto nell’ambito dello stesso progetto di ricerca.

5. Generazione di energia elettrica

Complessivamente, la linea di produzione di energia elettrica è stata testata nel corso di 6 prove sperimentali, la prima delle quali solo preliminare, per la valutazione della funzionalità dell'impianto.

5.1 PRESTAZIONI GENERALI DELLE APPARECCHIATURE DI TRATTAMENTO DEL SYNGAS

Le principali sezioni impiantistiche coinvolte nel processo di produzione dell'energia elettrica sono le sezioni di desolforazione a freddo (primo e secondo stadio) e il motore a combustione interna.

Desolforazione a freddo - I stadio

La colonna di desolforazione a freddo (primo stadio) integrata nello skid di lavaggio del syngas è stata testata per circa 63 ore complessive, di cui 54 nel corso delle prove considerate nel presente documento. In particolare, in questa apparecchiatura il trattamento di desolforazione è stato eseguito utilizzando una soluzione acquosa di soda caratterizzata da un grado di basicità pressoché costante (pH tipicamente compreso nei valori 9,5-10,0).

Nel corso dei test considerati nel presente lavoro il trattamento ha consentito un significativo abbattimento dell' H_2S presente nel syngas, da circa 200 ppm in volume (con picchi di oltre 500 ppm) fino a circa 20 ppm. L'efficienza dell'apparecchiatura in tale processo è stata mediamente del 90%, riducendosi, come chiaramente atteso, a valori dell'ordine di 65% nel caso di syngas proveniente da gassificazione di carbone sudafricano miscelato al Sulcis.

Il trattamento mediante l'uso di una soluzione di soda, come peraltro già evidenziato nelle precedenti campagne sperimentali, non comporta una significativa separazione della parte organica dei composti organici solforati (COS).

Desolforazione a freddo – II stadio

Il secondo stadio di desolforazione a freddo, durante lo svolgimento della campagna sperimentale a cui il presente documento si riferisce, è stato utilizzato nel processo di abbattimento dei composti ridotti dello zolfo per circa otto ore. Differentemente dalle specifiche di progetto, la

colonna è stata esercitata in alternativa al primo stadio (e non in serie a quest'ultimo) e utilizzando come solvente una soluzione acquosa di metil-dietanolammina (MDEA) in concentrazione 3M, il cui grado di acidità è stato mantenuto a valori di pH compresi tra 9,5 e 10,0.

Il trattamento effettuato sulla corrente di syngas ha consentito l'abbattimento dell' H_2S da valori di circa 450 ppm a circa 60 ppm (in volume), con un'efficienza media dell'ordine dell'87%. Anche in questo caso la soluzione non si è mostrata efficace nel trattamento del COS.

5.2 *MOTORE A COMBUSTIONE INTERNA*

Il motore a combustione interna è stato utilizzato complessivamente per circa 16 ore con carichi elettrici molto variabili, generalmente compresi tra 0 e 9 kW. Il carico massimo nominale (24 kW) non è stato raggiunto per via della potenzialità del reattore di gassificazione ancora limitata.

Nel corso delle prove oggetto del presente lavoro è stato possibile mantenere il motore acceso per circa quattro ore consecutive, con un carico tipicamente compreso tra 3 e 6 kW.

Non è stata evidenziata nessuna particolare differenza nelle prestazioni erogate dal motore al variare della tipologia del syngas di alimentazione, nonostante i combustibili di origine, e di conseguenza le miscele utilizzate, siano caratterizzati da valori di potere calorifico diversi, soprattutto per quanto riguarda le miscele di carbone e biomasse.

Di contro, è doveroso sottolineare che tali miscele di alimentazione al gassificatore utilizzate sono state costituite prevalentemente da carbone di provenienza sudafricana. L'analisi al gas cromatografo del syngas in arrivo al motore mostra infatti che non vi sono sostanziali differenze nelle composizioni in termini di idrogeno e monossido di carbonio, come si evince dalle figure 5.1 (riferita alla prova sperimentale del 15/05/2011), 5.2 (relativa alla prova del 15/06/2011) e 5.3 (riferita al test del 30/06/2011), relative a intervalli di funzionamento in continuo dell'apparecchiatura.

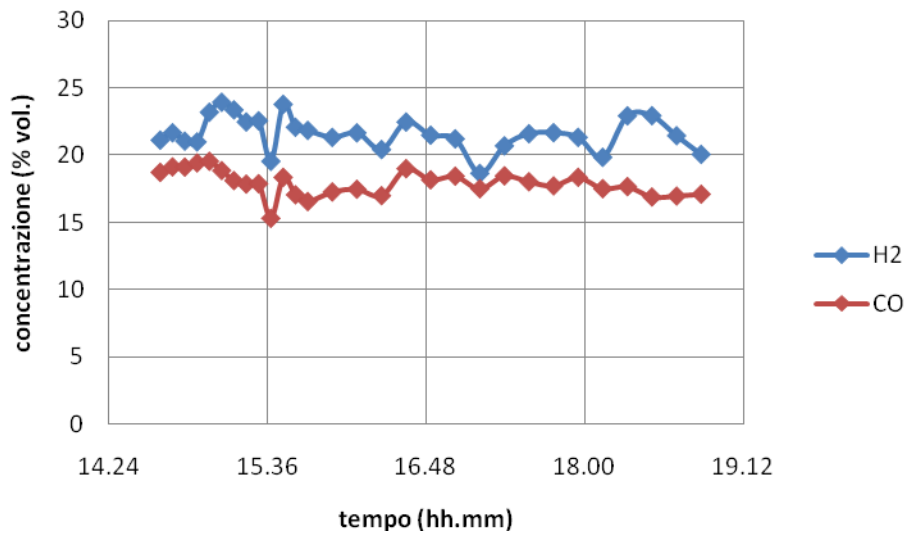


Figura 5.1. Contenuto di H₂ e CO nel syngas derivante dalla gassificazione di carbone sudafricano.

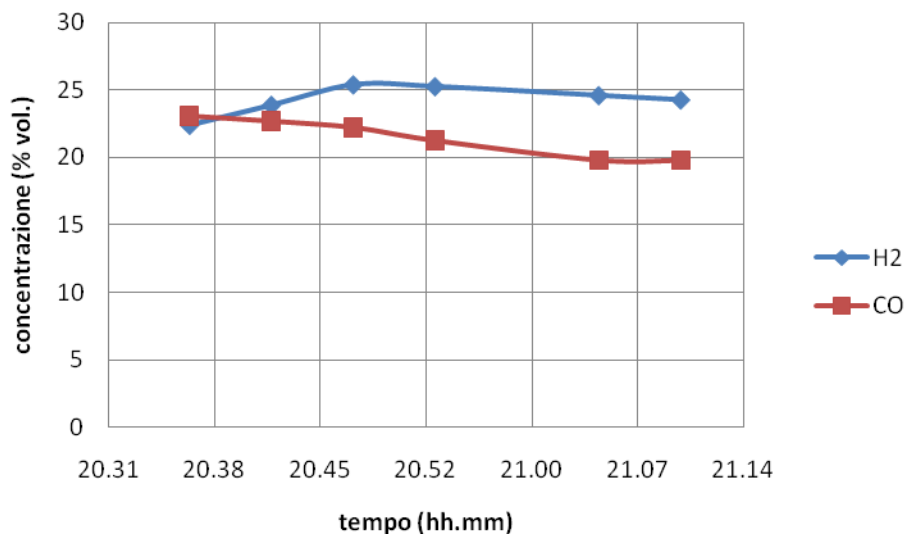


Figura 5.2. Contenuto di H₂ e CO nel syngas derivante dalla gassificazione di una miscela di carbone sudafricano e Sulcis.

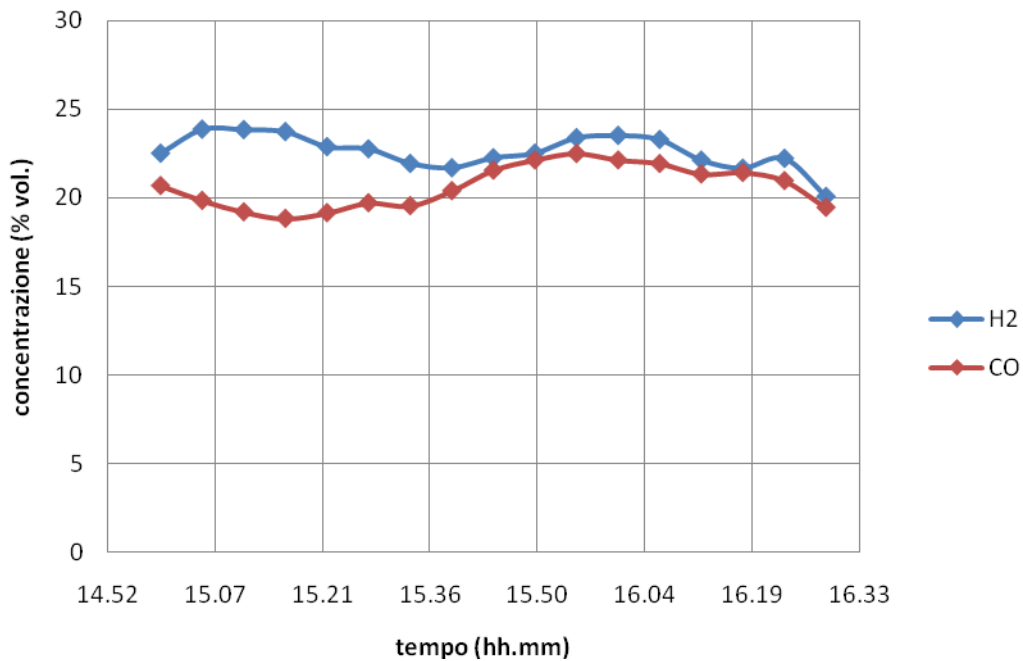


Figura 5.3. Contenuto di H₂ e CO nel syngas derivante dalla co-gassificazione di carbone sudafricano e biomassa.

Tale aspetto è altresì giustificato dal fatto che la messa in marcia del motore richiede una quantità di syngas elevata, ottenibile solo con carichi di aria e vapore al gassificatore superiori rispetto a quelli utilizzati nella gestione normale del reattore. Al fine di incrementare la produzione del syngas, oltre a operare con portate di aria dell'ordine di 45-50 kg/h e di vapore pari a circa 8-10 kg/h, viene spesso aumentata la frequenza delle operazioni di carico e scarico del combustibile da gassificare, a discapito delle condizioni di processo che si allontanano significativamente dai valori ottimali e che quindi si evidenziano nella qualità del syngas prodotto.

6. Prestazioni dell'impianto in fase di produzione di idrogeno

Complessivamente, la linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno, nello svolgimento della campagna sperimentale a cui il presente documento si riferisce, è stata testata nel corso di tre prove sull'impianto pilota, per un totale di circa 50 ore complessive. I tre test sperimentali sono stati eseguiti con syngas derivante dal processo di gassificazione con aria di carbone sudafricano, a basso tenore di zolfo. La portata di syngas inviata alla sezione di trattamento ad alta temperatura è stata tipicamente pari a circa 18-20 Nm³/h.

Delle prove sperimentali eseguite, solo una ha interessato l'intera linea di trattamento, compreso il separatore di idrogeno, a causa di un malfunzionamento che ha interessato quest'ultimo sistema e che non è stato possibile risolvere in tempo utile.

Nel seguito sono riportati, in generale, i principali risultati ottenuti nel corso di tali test.

6.1 PRESTAZIONI GENERALI DELLE APPARECCHIATURE DI TRATTAMENTO DEL SYNGAS

Le principali sezioni impiantistiche coinvolte nel processo di produzione dell'idrogeno sono le sezioni di desolforazione a caldo, di CO-shift e assorbimento dell'anidride carbonica e di purificazione dell'idrogeno.

Per un approfondimento sul funzionamento e sulle prestazioni delle apparecchiature destinate all'assorbimento dell'anidride carbonica si rimanda al documento "Sperimentazione di sistemi di separazione della CO₂ operata sui gas provenienti dal gassificatore della piattaforma pilota Sotacarbo" (Ferrara et al., 2011), sviluppato nell'ambito del medesimo progetto di ricerca.

Processo di desolforazione a caldo del syngas

In generale, il processo di rimozione dal syngas dei composti dello zolfo (principalmente idrogeno solforato, H₂S, e solfuro di carbonile, COS), operante a circa 350-400 °C, consente di ridurre la concentrazione fino a valori massimi di circa 10 ppm in volume, anche con combustibili ad alto tenore di zolfo quali il carbone Sulcis. Già durante i test sperimentali condotti in precedenza sull'impianto, la sezione di desolforazione a caldo ha permesso di ottenere una concentrazione residua di composti solforati inferiore a 1 ppm (Pettinau et al., 2010).

Nel corso dei test condotti nell'ambito del presente progetto di ricerca, il sistema di desolforazione a caldo ha operato complessivamente per circa 29 ore, confermando sostanzialmente risultati precedentemente ottenuti. Tale sistema, che ha operato tipicamente a una temperatura inferiore a quella di progetto (mediamente pari a 250-350 °C nel desolforatore propriamente detto), ha comunque consentito una riduzione della concentrazione di H₂S da valori di circa 150 ppm in ingresso alla sezione fino a valori residui nella corrente trattata di 1 ppm. Parimenti, per quanto riguarda la COS, la sua concentrazione è tipicamente passata da circa 85 ppm a valori mediamente pari a 1 ppm attraverso il sistema di idrogenazione posto a monte degli assorbitori di H₂S. I risultati ottenuti mediante l'analisi al gas cromatografo del syngas trattato in tale sezione mostrano con evidenza l'efficienza del trattamento di desolforazione, come si desume dalle figure 6.1 e 6.2, riferite a particolari intervalli di funzionamento della sezione.

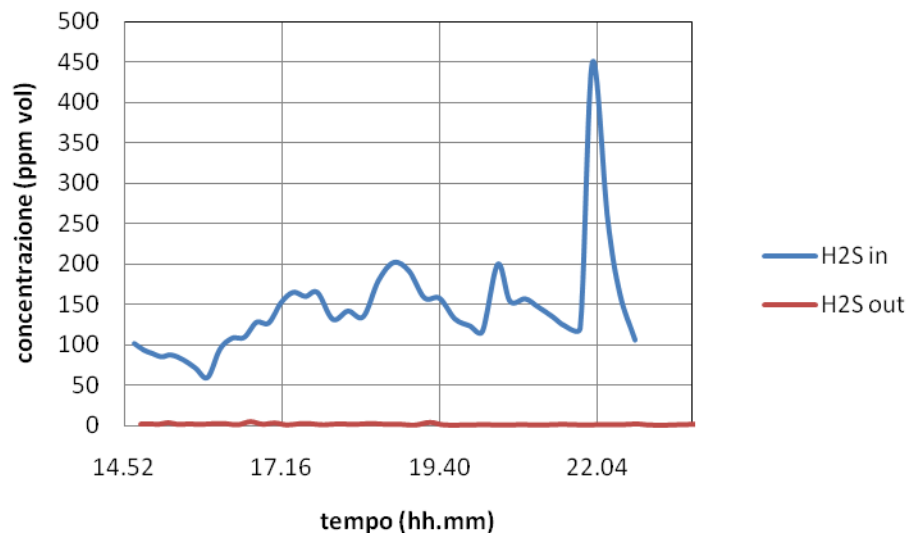


Figura 6.1. Variazione della concentrazione di H₂S nel syngas attraverso il trattamento di desolforazione a caldo.

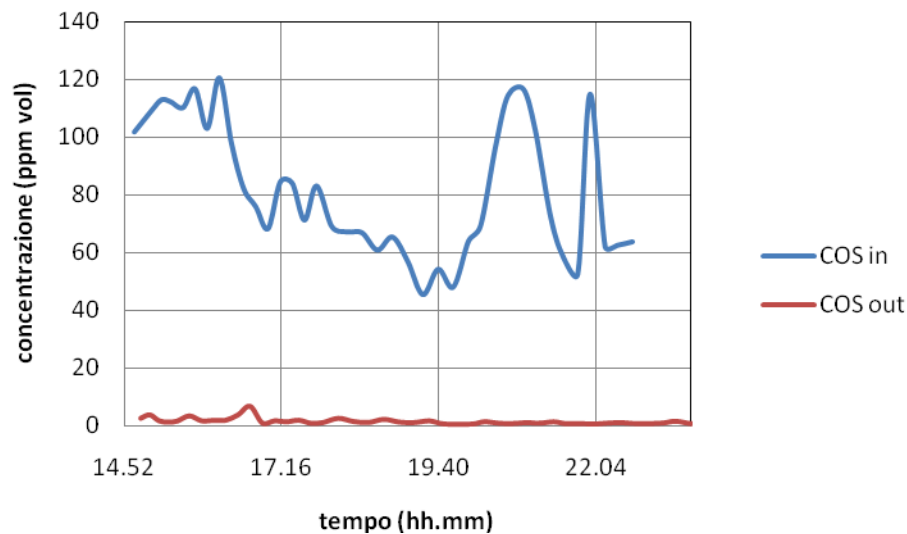


Figura 6.2. Variazione della concentrazione di COS nel syngas attraverso il trattamento di desolforazione a caldo.

Processo di CO-shift

Il processo di CO-shift è composto da due stadi di reazione ad alta e bassa temperatura (350-400 °C e 250 °C, rispettivamente) operanti, da specifica di progetto, con catalizzatori non piroforici a base di metalli nobili (platino).

Nel corso della prima prova sperimentale effettuata nell'ambito del presente progetto di ricerca (in cui il sistema ha funzionato per circa 11 ore), è stata riscontrata una conversione del monossido di carbonio pressoché trascurabile a causa dell'avvelenamento dei catalizzatori impiegati. Le cause di tale malfunzionamento sono ancora in fase di approfondimento, ma è possibile che parte del vapore, sotto forma di condensa generatasi all'interno dei reattori, abbia causato una forte riduzione dell'attività del catalizzatore, fino all'avvelenamento.

Per le prove successive (complessivamente 16 ore di funzionamento), il catalizzatore deteriorato presente nello stadio di CO-shift ad alta temperatura è stato sostituito con un catalizzatore a base di ossidi di ferro, cromo e rame della tipologia convenzionalmente utilizzata nei processi industriali analoghi. Lo stadio ad alta temperatura ha operato con portate di vapore in ingresso al reattore mediamente dell'ordine di 3,5-4,0 kg/h.

Lo stadio di CO-shift a bassa temperatura, invece, è stato utilizzato con all'interno i catalizzatori deteriorati, pertanto il suo apporto al processo integrale di CO-shift è stato estremamente limitato e comunque trascurabile.

Complessivamente il trattamento effettuato sul syngas nella sezione di CO-shift ha permesso un arricchimento, in termini di contenuto di idrogeno nella corrente, pari a circa cinque punti percentuali. L'andamento della concentrazione di idrogeno in ingresso e in uscita dalla sezione è mostrato nella figura 6.3, relativa a un particolare intervallo di funzionamento delle apparecchiature.

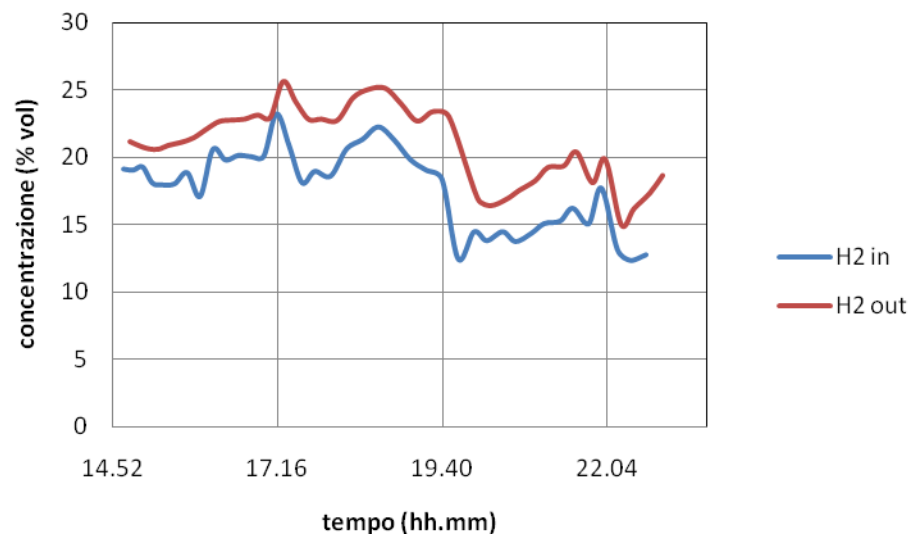


Figura 6.3. Variazione della concentrazione di idrogeno nel syngas attraverso il sistema di CO-shift.

Processo di purificazione dell'idrogeno

Il processo di depurazione dell'idrogeno è basato su un sistema PSA (pressure swing adsorption) che separa l'azoto presente nel syngas dagli altri componenti. A differenza del resto della linea di trattamento del gas, operante a pressione atmosferica, tale sistema opera, come anticipato, alla pressione di 0,3-0,5 MPa. Tipicamente tale sistema consente la purificazione dell'idrogeno fino a una purezza superiore al 97% in volume, come riscontrato nel corso delle precedenti campagne sperimentali (Pettinau et al., 2010).

Come accennato in precedenza, nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente rapporto il sistema PSA ha operato solamente nel corso di una prova, senza peraltro presentare prestazioni significative per via di un malfunzionamento.

7. Conclusioni

I test sperimentali finora effettuati al fine di ottimizzare i processi di produzione di energia elettrica e idrogeno non sono stati sufficienti, così come inizialmente previsto, a una valutazione definitiva delle prestazioni dell'impianto.

In particolare, i test effettuati sul motore non hanno consentito il funzionamento dell'impianto a pieno carico (a causa del sovradimensionamento del motore rispetto alla reale potenzialità del gassificatore), mentre la linea di produzione dell'idrogeno è stata testata solo parzialmente a causa del malfunzionamento del sistema PSA di purificazione dell'H₂ stesso.

Nel corso delle prossime campagne sperimentali si intende anzitutto verificare il funzionamento del processo di gassificazione con differenti condizioni operative, ottimizzando la produzione di syngas e la possibilità di incrementare il carico del motore.

8. Riferimenti

- C. Amorino, A. Pettinau, F. Larceri (2007). *The Sotacarbo coal gasification pilot plant for hydrogen production and CO₂ removal*. Proceedings of the 24th International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg, South Africa, September 10-14, 2007.
- P. Chiesa, S. Consonni, T. Kreutz, R. Williams (2005). *Co-production of hydrogen, electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology. Part A: Performance and emissions*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 30, 2005, pp. 747-767.
- H. Dang, G. T. Rochelle (2001). *CO₂ absorption rate and solubility in monoethanolamine/piperazine/water*. Proceedings of the 1st National Conference on Carbon Sequestration, Washington, USA, May 14-17, 2001.
- M. Edali, A. Aboudheir, R. Idem (2007). *Kinetics of carbon dioxide absorption into mixed aqueous solutions of MDEA and MEA using laminar jet apparatus and numerically solved absorption-rate/kinetic model*. Proceedings of the COMSOL Conference, Boston, USA, October 5, 2007.
- F. Ferrara, G. Calì, C. Frau, A. Pettinau (2009 a). *Experimental and numerical assessment of the CO₂ absorption process in the Sotacarbo pilot platform*. Proceedings of the 1st International Conference on Sustainable Fossil Fuels for Future Energy, Roma, Italy, July 6-10, 2009.
- F. Ferrara, A. Orsini, M. Caboni, A. Pettinau (2009 b). *Coal gasification in the Sotacarbo coal-to-hydrogen experimental plant*. Proceedings of the HYPOTHESIS VIII International Conference, Lisbon, Portugal, April 1-3, 2009.
- C. Frau, F. Ferrara, A. Pettinau (2009). *Experimental tests on a high-temperature H₂S removal bench scale system*. Proceedings of the 26th International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, USA, September 20-23, 2009.
- H. Hikita, S. Asai, H. Ishikawa, M. Honda (1977). *The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method*. Chemical Engineering Journal, vol. 13, 1977, pp. 7-12.
- I. Kim, E. T. Hessen, T. Haug-Warberg, H. F. Svendsen (2009). *Enthalpies of absorption of CO₂ in aqueous alkanolamine solutions from e-NRTL Model*. Energy Procedia, vol. 1, 2009, pp. 829-835.
- Pettinau, C. Frau, F. Ferrara (2011). *Performance assessment of a fixed-bed gasification pilot plant for combined power generation and hydrogen production*. Fuel Processing Technology, vol. 92, 2011, pp. 1946-1953.
- A. Pettinau, A. Orsini, G. Calì, F. Ferrara (2010). *The Sotacarbo coal gasification experimental plant for a CO₂-free hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, 2010, pp. 9836-9844.
- S. S. Tamhankar, M. Bagajewicz, G. R. Gavalas, P. K. Sharma, M. Flytzani-Stephanopoulos (1986). *Mixed oxide sorbents for high-temperature removal of hydrogen sulphide*. Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development, vol. 25, 1986, pp. 429-437.