



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Programmazione delle attività teorico-sperimentali sui fenomeni di  
clean-up del syngas, pirolisi e devolatilizzazione del carbone

*A. Calabrò, R. Mecozzi*

PROGRAMMAZIONE DELLE ATTIVITÀ TEORICO-SPERIMENTALI SUI FENOMENI DI CLEAN-UP  
DEL SYNGAS, PIROLISI E DEVOLATILIZZAZIONE DEL CARBONE

A. Calabrò, R. Mecozzi

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Centrali elettriche per la coproduzione di energia elettrica e idrogeno

Responsabile Tema: Antonio Calabrò, ENEA



Pag. di  
Copia di

Unità UTTEI - COMSO	Classificazione UTTEI-COMSO COMSO/2010/007/I R	Distribuzione: Riservata
<b>Progetto</b>		<b>Parole chiave</b> Carbone, laboratorio syngas,
<b>Attività</b>		

### Titolo

PROGRAMMAZIONE DELLE ATTIVITÀ TERORICO-SPERIMENTALI SUI FENOMENI DI CLEAN-UP DEL SYNGAS, PIROLISI E DEVOLATILIZZAZIONE DEL CARBONE

### Autori

Antonio Calabrò, Roberta Mecozzi

### Sommario

Il laboratorio UTTEI-COMSO ha intrapreso da tempo una serie di attività teorico-sperimentali sulle tecnologie legate alla produzione di idrogeno da carbone, per lo studio di fenomeni termo fluidodinamici e chimici legati alla gassificazione, all'assorbimento della CO<sub>2</sub> ed al clean-up del syngas. Tali attività prevedono la realizzazione e l'esercizio di attrezzature sperimentali di diversa tipologia, taglia e complessità. Pertanto per poter effettuare un certo numero di test preliminari e di appoggio, è stato realizzato un "laboratorio di chimica applicata alla produzione di idrogeno da carbone", che comprende sia micro - reattori per la messa a punto di processi termochimici e la caratterizzazione dei composti solidi, sia una serie di attrezzature per la caratterizzazione analitica chimica delle sostanze sia solide che gassose in gioco, sia infine reattori realizzati "ad hoc", per l'analisi di fenomenologie più specifiche che necessitano di volumi di reazione più significativi. La presente relazione riguarda l'organizzazione e la programmazione delle attività di laboratorio in funzione delle tematiche da svolgersi nei progetti

4							
3							
2							
1							
0		Mecozzi				Giammartini	
Rev	Descrizione	Redazione	Data	Convalida	Data	Approvazione	Data

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

## Introduzione

Il laboratorio UTTEI-COMSO ha intrapreso da tempo una serie di attività teorico-sperimentali sulle tecnologie CCS, ed in particolare sulle tecnologie legate alla produzione di idrogeno da carbone, per lo studio di fenomeni termofluidodinamici e chimici legati alla gassificazione, all'assorbimento della CO<sub>2</sub> ed al clean-up del syngas. Tali attività prevedono la realizzazione e l'esercizio di attrezzature sperimentali di diversa tipologia, taglia e complessità.

L'impianto Zecomix, in fase di realizzazione in Casaccia, e gli impianti pilota e da laboratorio già realizzati presso Sotacarbo, con le relative future integrazioni, fanno parte della dotazione di attrezzature avanzate che sono al centro dei principali programmi di ricerca sulle CCS del Gruppo ENEA.

La complessità dei processi che caratterizzano l'operatività di tali impianti presuppone la possibilità di effettuare un certo numero di test preliminari e di appoggio, che hanno anche il compito di mettere a punto le correlazioni empiriche o semiempiriche che sono alla base dei modelli di simulazione utilizzati per l'analisi dello sviluppo delle fenomenologie in studio.

Ciò ha portato alla realizzazione di un "laboratorio di chimica applicata alla produzione di idrogeno da carbone", che comprende sia microreattori per la messa a punto di processi termochimici e la caratterizzazione dei composti solidi, sia una serie di attrezzature per la caratterizzazione analitica chimica delle sostanze sia solide che gassose in gioco, sia infine reattori realizzati "ad hoc", per l'analisi di fenomenologie più specifiche che necessitano di volumi di reazioni più significativi.

Le attività da laboratorio suddette sono iniziate già da alcuni anni, nell'ambito dapprima del progetto TEPSEI, con cui si è iniziato l'approntamento delle attrezzature necessarie; sono poi proseguite, dalla seconda metà del 2007, nell'ambito del progetto CARBOMICROGEN e COHYGEN per proseguire poi durante il 2008 nel corso delle attività finanziate dalla prima fase dell'Accordi di programma ENEA-MSE (CERSE).

Attraverso le risorse finanziarie rese disponibili con i suddetti Programmi, si è potuto giungere all'attuale assetto del laboratorio che, pur essendo ancora in fase di completamento come dotazioni analitico/strumentali di base e come capacità di analisi effettuabili, è già in grado di assicurare le condizioni minimali per l'idoneo svolgimento delle attività programmate.

L'elevato carico di lavoro previsto, oltre che la varietà delle tematiche affrontate, rendono indispensabile una programmazione accurata per l'utilizzo della dotazione sia impiantistica che analitica del laboratorio, programmazione a cui tale documento vuole dare un supporto presentando, a valle dell'analisi delle singole attività da una parte e delle attrezzature disponibili dall'altra, una proposta di "piano di lavoro" che sia di riferimento per i ricercatori impegnati nel laboratorio.

Il piano di lavoro esposto fa riferimento, per il momento, alle attività previste nella scheda dell'AdP 5.2.5.9 nonché a quelle previste nel progetto CARBOMICROGEN e va ovviamente integrato sulla base anche delle altre attività della Sezione.

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

## Quadro di Insieme delle Attività Di Laboratorio

Le attività che prevedono l'utilizzo del laboratorio di chimica della sezione TER-ENEIMP possono essere classificate sia per tematiche che per ambiti progettuali. Tuttavia, dato che diverse attività della stessa tematica sono affrontate in ambiti progettuali diversi, risulta più lineare e chiara l'esposizione in ordine di tematica.

Le tematiche che si vogliono approfondire possono essere così suddivise:

1. ***clean-up del syngas***: a tale tematica appartengono le attività che riguardano sia le tecnologie di desolfurazione del syngas da carbone (a freddo ed a caldo), sia le tecnologie di trattamento del tar, elemento che è presente in non trascurabili quantità soprattutto nel syngas ottenuto dalla gassificazione del carbone del Sulcis. Nell'ambito di tale tematica sono previste le seguenti attività:
  - a. Analisi dell'assorbimento dell'H<sub>2</sub>S mediante ossidi solidi: si tratta di una tecnologia di desolfurazione a caldo, effettuata mediante CaO alle temperature tipiche di uscita dal gassificatore (500-700 °C), con un duplice vantaggio: non ricorrere ad alcuno stadio di raffreddamento del syngas (a differenza della tecnologia a caldo più "convenzionale" con ossidi metallici che avviene a 350-400 °C) ed utilizzare come sorbente lo stesso che assorbe anche la CO<sub>2</sub>.
  - b. Valorizzazione termica del tar: il tar, pur essendo un componente non desiderato in quanto condensa a bassa temperatura ed ha un effetto estremamente dannoso sulle apparecchiature ed i condotti su cui si deposita, si può eliminare sfruttandone nel contempo le caratteristiche termoenergetiche che, come idrocarburo, possiede. L'energia termica sviluppata può essere utilizzata per completare il processo di gassificazione del carbone. La presente attività ha lo scopo di studiare il modo ottimale per effettuare l'operazione suddetta, mediante ossidazione parziale del volatile che contiene il tar stesso.
  - c. Abbattimento del tar mediante filtrazione su dolomite: la presente attività ha lo scopo di verificare la fattibilità e successivamente di procedere alla messa a punto di un nuovo processo che preveda l'abbattimento del tar mediante filtrazione su un letto di dolomite e la sua valorizzazione termica in fase di calcinazione. Il processo prevede che la dolomite sia sottoposta ciclicamente alle seguenti fasi: 1)filtrazione tar; 2)calcinazione/combustione tar; 3)adsorbimento gas acidi. La dolomite calcinata (CaO) inizialmente utilizzata come sorbente per la CO<sub>2</sub>, una volta reagito ritorna ad essere dolomite (CaCO<sub>3</sub>) e, per poter essere riutilizzata, deve essere calcinata nuovamente a T>900°C. Il nuovo processo intende utilizzare la dolomite uscente dalla cattura della CO<sub>2</sub> come filtro fisico su cui fare condensare il tar. Questo bruciando in fase di calcinazione ed in presenza di aria, fornirebbe parte del calore necessario alla calcinazione stessa riducendo l'apporto termico dall'esterno. La dolomite calcinata uscente sarebbe quindi pronta per un nuovo ciclo di adsorbimento.
  
2. ***Assorbimento della CO<sub>2</sub>***: a tale tematica appartengono quelle attività legate alle tecnologie di cattura della CO<sub>2</sub> dal syngas da carbone, cattura spesso connessa anche con il CO-shift, come nel decarbonatore di Zecomix, con la conseguente decarbonizzazione del syngas stesso e produzione di idrogeno. Essendo la cattura realizzata mediante l'utilizzo di sorbenti, sia liquidi che solidi, ad essa sono strettamente connesse anche le problematiche relative alla rigenerazione del solvente/sorbente ed alla efficienza del processo ciclico assorbimento/rigenerazione.

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

Tale efficienza è spesso connessa all'invecchiamento dei materiali e/o all'avvelenamento degli stessi da parte di sostanze inquinanti come l'H<sub>2</sub>S. Le singole attività previste sono dunque le seguenti:

- a. Studio dell'invecchiamento del sorbente a base di CaO in funzione del numero di cicli assorbimento/rigenerazione: prosegue l'attività dello scorso anno che si era limitata all'analisi dei primo 4 cicli, con l'impostazione di una correlazione semiempirica per correggere il modello sulla base dell'invecchiamento del sorbente.
- b. Analisi ed ottimizzazione di varie tipologie di sorbenti: anche in questo caso si riprende l'attività dello scorso anno, limitato ad una sola tipologia di sorbente (dolomite) con il quale si è studiato l'effetto di varie granulometrie. Con la presente attività si vogliono studiare anche altre miscele di sorbenti che possono risultare ottimali dal punto di vista delle capacità sorbenti e rigeneranti.
- c. Effetto dell'influenza dell'H<sub>2</sub>S sulla capacità di assorbimento della CO<sub>2</sub>: la presenza di H<sub>2</sub>S avvelena il sorbente in quanto reagisce con il CaO formando CaS che successivamente, in fase di rigenerazione, potrebbe ossidarsi con emissioni indesiderate di SO<sub>2</sub>. Tale attività è connessa a quella relativa all'assorbimento dell'H<sub>2</sub>S nella tematica clean-up; in questo caso l'obiettivo è la messa a punto di un sistema per scindere opportunamente i due fenomeni, quello di assorbimento della CO<sub>2</sub> e dell'assorbimento dell'H<sub>2</sub>S, per poter smaltire separatamente la corrente di CO<sub>2</sub> dall'eventuale presenza di SO<sub>2</sub>.

3. **Gassificazione del carbone**: comprende i seguenti sottotemi:

3.1. **idrogassificazione del carbone**: è la tecnologia di gassificazione che sta alla base del ciclo Zecomix che prevede la reazione  $C + H_2 \rightarrow CH_4$ , ossia la reazione esotermica di formazione di metano da idrogeno e carbonio; le attività sono finalizzate allo studio sia dei parametri cinetici della reazione, sia delle condizioni ottimali per la sua attivazione (presenza di catalizzatori, stato fisico del carbone ecc.). Questo sottotema prevede due attività:

- a. Attività di base di caratterizzazione della reazione di idrogassificazione: viene studiata la cinetica della reazione di idrogassificazione facendo variare sia i parametri operativi (pressione e temperatura) sia il tipo di carbone (coke, vari carboni pirolizzati), in assenza di catalizzatore.
- b. Analisi dell'effetto di sostanze catalizzatrici: sono previsti una serie di tests per individuare un catalizzatore che sposti verso destra quanto possibile la reazione di idrogassificazione;
- c. Preparazione/caratterizzazione del carbone utilizzato: è una attività propedeutica comune a tutte le attività che prevedono di utilizzare il carbone, data l'estrema variabilità delle caratteristiche chimico-fisiche del carbone stesso. In alcuni casi, come il presente, nasce inoltre la necessità di devolatilizzare il più possibile il carbone per ottenere una matrice carboniosa ad alto contenuto di carbonio fisso (char).

3.2. **pirolisi e devolatilizzazione del carbone**: la caratterizzazione delle condizioni di pirolisi e devolatilizzazione (in assenza di ossigeno) del carbone, con particolare riferimento ai carboni ad alto contenuto di volatili come quello del Sulcis, e della conseguente formazione di char, può dare le informazioni di base per valutare la possibilità di una loro valorizzazione energetica oppure la messa a punto di sistemi alternativi di abbattimento del tar. Questa sottotematica, che si integra con le attività di clean-up che riguardano la valorizzazione termica del tar, è affrontata con le seguenti attività:

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

- a. Attività di caratterizzazione della pirolisi e della devolatilizzazione: E' una attività che prevede una parte della sperimentazione da effettuarsi anche nei laboratori del Dipartimento ACS della Trisaia, utilizzando in quel caso gli impianti a forno rotante da banco e pilota ivi operanti. L'obiettivo è quello di ricavare informazioni dettagliate sulle condizioni ottimali del processo di pirolisi e devolatilizzazione del carbone, con particolare riferimento al carbone del Sulcis, per ottenere la massima suddivisione dei due prodotti, solido da una parte (char) e gassoso dall'altra.
- b. Analisi della produzione di tar da carbone del Sulcis: viene in questo caso focalizzata l'attenzione sul tar contenuto nel gas di devolatilizzazione e sulle sue caratteristiche termochimiche.

3.3. **Gassificazione del carbone/char**: anche questo sottotema prevede due tipologie di attività:

- a. Controllo della gassificazione: è una attività molto complessa che prevede l'impiego di attrezzature sperimentali di più grossa taglia, anche se ancora classificate in questo contesto come impianti da laboratorio (impianto Gessica); essa prevede l'analisi delle fasi di start-up e spegnimento del reattore di gassificazione, oltre che delle modalità di controllo delle condizioni operative, soprattutto in condizioni di caricamento in continuo.
- b. Gassificazione del char: si vuole studiare, nell'ambito di un sistema innovativo di pirolisi/gassificazione messo a punto al fine di trattare anche tipologie di carbone a d elevato contenuto di tar, la gassificazione del char con vapore, utilizzando come apporto termico al posto della combustione sottostechiometrica con ossigeno o aria il gas ad elevata temperatura ottenuto dalla combustione del gas di devolatilizzazione. E' necessario, per affrontare tale attività, provvedere alla messa a punto di un apparato sperimentale per la combustione del gas volatile anche sulla base delle informazioni ricavate dall'analisi dei risultati dell'attività .

TEMATICA	ATTIVITA'	PROGETTO
Clean-up syngas	Assorbimento H <sub>2</sub> S mediante ossidi solidi	CERSE 5.2.5.9
	Abbattimento tar mediante filtrazione su dolomite	CARBOmGEN
	Valorizzazione termica del tar	CARBOmGEN
	Cicli assorbimento/rigenerazione CO <sub>2</sub> /CaO	CERSE 5.2.5.9
Assorbimento della CO <sub>2</sub>	Analisi di varie tipologie di sorbenti a base di CaO	CERSE 5.2.5.9
	Analisi influenza presenza dell'H <sub>2</sub> S	CARBOmGEN
	Preparazione/caratterizzazione del carbone	CERSE 5.2.5.9
Idrogassificazione del carbone	Idrogassificazione non catalizzata su varie tipologie di carbone	CERSE 5.2.5.9
	Analisi dei catalizzatori	CERSE 5.2.5.9
	Preparazione/caratterizzazione del carbone	CERSE 5.2.5.9
Pirolisi e devolatilizzazione del carbone	Caratterizzazione pirolisi e devolatilizzazione	CERSE 5.2.5.9
	Analisi della produzione del tar da carbone Sulcis	CARBOmGEN
	Preparazione/caratterizzazione del carbone	CERSE 5.2.5.2
Gassificazione del carbone/char	Controllo della gassificazione	CERSE 5.2.5.2
	Gassificazione char con apporto termico da gas ad alta temperatura	CERSE 5.2.5.9

Tabella 1: attività da laboratorio previste nell'ambito dei programmi CCS

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

## Attrezzature del Laboratorio

La dotazione del Laboratorio di Chimica della sezione TER-ENEIMP è ancora in fase di completamento ma consente, nella configurazione attuale, di effettuare in modo esaustivo la maggior parte delle attività previste anche se in casi limitati è possibile svolgere più attività contemporaneamente.

Ciò obbliga quindi ad una attenta programmazione, che tenga conto sia della strumentazione necessaria per ogni attività sia della possibilità di utilizzare più apparecchiature nello stesso intervallo temporale.

L'insieme delle attrezzature disponibili sono suddivise in una parte di tipo impiantistico, od assimilabile a tale anche se con caratteristiche strumentali analitiche intrinseche, ed una parte più propriamente analitico-strumentale.

Le attrezzature del primo gruppo sono elencate nella tabella 2, in cui è anche riportato il tipo di misurazioni che il dispositivo consente senza ulteriore aggiunta di strumentazione analitica specifica; viene inoltre citata la fonte progettuale di finanziamento che ne ha consentito l'acquisto.

STRUMENTO	DESCRIZIONE	MISURAZIONI POSSIBILI SENZA ANALITICA AGGIUNTA	FONTE FINANZ.
Reattore Autochem 2950	Microreattore catalitico gas-solido con rivelatore TCD (fino a 1 g solido, 850°C di T, 60 bar)	TPR, TPO, BET, perdita di peso a fine reazione, variazione di conducibilità termica del gas di reazione	CERSE 5.2.5.9
Bilancia termogravimetrica TGA-DSC	Microreattore atmosferico gas-solido / gas-liquido (fino a 100 mg di campione)	Valutazione in continuo del peso del campione al variare della temperatura e dei calori associati a reazioni/transizioni	TEPSI, CERSE 5.2.5.9
Reattore laboratorio	Reattore atmosferico letto fisso batch (fino a 100 gr)		realizzato con attrezzature disponibili
Impianto Gessica	Impianto gassificazione atmosferico a letto fisso aliment. continua (2-3 kg/h)		COHYGEN
Forno pirolizzatore da laboratorio	Forno tubolare (riscaldamento 5°C min, fino a 1000°C)	Reazioni gas-solido a temperatura costante in tubo di quarzo	realizzato con attrezzature disponibili
Pirolizzatore da banco Trisaia	Forno rotante da 150 g/h	Reazioni gas-solido con alimentazione e scarico in continuo	CERSE 5.2.5.9 (*)
Pirolizzatore pilota Trisaia	Forno rotante 10 kg/h	Reazioni gas-solido con alimentazione e scarico in continuo	CERSE 5.2.5.9 (*)

Tabella 2: Impianti da laboratorio attualmente in dotazione o in fase di approvvigionamento

(\*) Finanziamento dell'utilizzo degli impianti, già esistenti in Trisaia in dotazione di altro Dipartimento

Per quanto riguarda la strumentazione analitica a tutt'oggi disponibile, essa è elencata nella tabella seguente in cui si riporta, per completezza, anche l'analitica disponibile nei laboratori della Trisaia coinvolti in alcune delle attività previste.

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

STRUMENTO	DESCRIZIONE	GRANDEZZE MISURATE	FONTE FINANZ.
FT-IR Varian	Spettrometria infrarossa on-line	analisi gas (CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> S, CH <sub>4</sub> )	CERSE 5.2.5.9
Micro GC Varian	Gasromatografia rivelatore TCD	on-line, analisi gas a seconda del tipo di colonna	COHYGEN
GC Varian	Gasromatografia rivelatore TCD	off-line, analisi gas a seconda del tipo di colonna	già disponibile
Analizzatore fumi Testo	Analisi fumi on-line	analisi gas	COHYGEN
FT-IR	Spettrometria infrarossa on-line	analisi gas (CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> S, CH <sub>4</sub> )	CERSE 5.2.5.9 (*)
analizzatore elementare	Combustione solidi/liquidi e determinazione gas	analisi di C, H, N, S, Cl, O	CERSE 5.2.5.9 (*)
micro-GC	Gasromatografia rivelatore TCD	off-line, analisi gas a seconda del tipo di colonna	CERSE 5.2.5.9 (*)

Tabella 3: strumentazione analitica attualmente in dotazione o in fase di approvvigionamento

(\*) Finanziamento dell'utilizzo degli impianti, già esistenti in Trisaia in dotazione di altro Dipartimento

## Proposta di Programmazione delle Attività

A fronte delle tematiche di ricerca sopra elencate e delle dotazioni impiantistiche disponibili, di seguito viene presentato una ipotesi di programma di campagne sperimentali da effettuarsi durante i prossimi mesi.

In questo contesto, con il termine “campagna sperimentale” si vuole intendere un insieme di tests in cui alcune condizioni caratterizzanti la prova stessa, sono fissate mentre altre sono fatte opportunamente variare in modo da poter determinare i parametri empirici o semiempirici che regolano la fenomenologia in esame. A titolo di esempio, nell'ambito dell'attività di studio dell'assorbimento dell'H<sub>2</sub>S da parte di sorbenti a base di CaO, sono previste due campagne sperimentali: una con diluizione dell'H<sub>2</sub>S in una corrente di gas inerte (azoto) ed un'altra in cui è presente anche una percentuale fissata di CO<sub>2</sub>. I parametri variabili possono essere, in questo caso, la temperatura e le caratteristiche fisiche del sorbente (granulometria, porosità ecc.).

La tabella 4 mostra le possibili campagne che, allo stato attuale, è possibile prevedere di effettuare per ottenere le informazioni minime necessarie a sviluppare una attività teorico-modellistica a descrivere adeguatamente le fenomenologie in studio e quindi passare alla fase sperimentale a livello di impianto pilota.

TEMATICA	ATTIVITA'	PROGETTO	SIGLA	OBIETTIVO	ATTREZZATURA
Clean-up syngas	Assorbimento H <sub>2</sub> S mediante ossidi solidi	CERSE 5.2.5.9	H <sub>2</sub> S-N <sub>2</sub> -01	Analisi assorbimento dell'H <sub>2</sub> S diluito in azoto	Bilancia termogravimetrica TGA-DSC
			H <sub>2</sub> S-CO <sub>2</sub> -01	Analisi assorbimento dell'H <sub>2</sub> S in corrente di CO <sub>2</sub>	Bilancia termogravimetrica TGA-DSC
	Abbattimento tar mediante filtrazione su dolomite	CARBOmGEN	Tar-filtr-01-a	Prima analisi della capacità della dolomite di filtrare il tar	Forno pirolizzatore da laboratorio
			Tar-filtr-01-b	Prima analisi della capacità della dolomite di filtrare il tar	Bilancia termogravimetrica TGA-DSC
	Assorbimento H <sub>2</sub> S in fase di gassificazione	CERSE 5.2.5.9	CAR-H <sub>2</sub> S-gass	Caratterizzazione carbone per campagna H <sub>2</sub> S-gass-01	Bilancia termogravimetrica TGA-DSC
			H <sub>2</sub> S-gass-01	Analisi sull'effetto dell'aggiunta di CaO nel letto di carbone sull'assorbimento dell'H <sub>2</sub> S	Impianto Gessica
Assorbimento della CO <sub>2</sub>	Cicli assorbimento/rigenerazione CO <sub>2</sub> /CaO	CERSE 5.2.5.9	CO <sub>2</sub> -cicli-01-a	Analisi dell'alterazione della capacità sorbente nel tempo	Bilancia termogravimetrica TGA-DSC
			CO <sub>2</sub> -cicli-01-b	Analisi dell'alterazione della capacità sorbente nel tempo con valutazione della diffusione nel letto	Reattore Autochem 2950
	Analisi di varie tipologie di sorbenti a base di CaO	CERSE 5.2.5.9	CO <sub>2</sub> -sorb-01-a	Studio dell'influenza delle caratteristiche e della tipologia di sorbente sull'efficienza dell'assorbimento	Bilancia termogravimetrica TGA-DSC
			CO <sub>2</sub> -sorb-01-b	Studio dell'influenza delle caratteristiche e della tipologia di sorbente sull'efficienza dell'assorbimento su un letto solido	Reattore Autochem 2950
	Analisi influenza presenza dell'H <sub>2</sub> S	CARBOmGEN	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S-01	Studio della perdita di efficienza del sorbente dovuta alla presenza di H <sub>2</sub> S	Bilancia termogravimetrica TGA-DSC
	Idrogassificazione del carbone	Idrogassificazione non catalizzata su varie tipologie di carbone	CERSE 5.2.5.9	CAR-Idro	Caratterizzazione del carbone per idrogassificazione
Idro-nocat-01				Caratterizzazione della reazione di idrogassificazione al variare dei parametri di prova senza catalizzatore	Reattore Autochem 2950
Analisi dei catalizzatori		CERSE 5.2.5.9	Idro-cat-01	Caratterizzazione della reazione di idrogassificazione con catalizzatore	Reattore Autochem 2950
Pirolisi e devolatilizzazione del carbone	Caratterizzazione pirolisi e devolatilizzazione	CERSE 5.2.5.9	CAR-Piro	Caratterizzazione del carbone da pirolizzare	Bilancia termogravimetrica TGA-DSC
			Piro-caratt-01-a	Prima caratterizzazione della devolatilizzazione/pirolisi di vari tipi di carbone	Bilancia termogravimetrica TGA-DSC
			Piro-caratt-01-b	Prima caratterizzazione della devolatilizzazione/pirolisi di vari tipi di carbone con cattura tar	Forno pirolizzatore da laboratorio
			PIR-sulcis-TRI-01	Valutazione dell'effetto della Temperatura, della pezzatura e del tempo di residenza sui prodotti di pirolisi del carbone sulcis	Pirolizzatore da banco Trisaia
			PIR-sulcis-TRI-02	Upscale delle prove più significative ottenute sull' impianto da banco	Pirolizzatore pilota Trisaia
	Analisi della produzione del tar da carbone Sulcis	CARBOmGEN	CAR-Tar	Caratterizzazione del carbone per studio tar di pirolisi	Bilancia termogravimetrica TGA-DSC
			Tar-sulcis-01	Analisi del tar prodotto dalla pirolisi del carbone del Sulcis	Bilancia termogravimetrica TGA-DSC

Tabella 4: campagne sperimentali previste nelle attrezzature del laboratorio ENEIMP

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

Si tratta di 21 campagne sperimentali suddivise, secondo le attrezzature utilizzate, nel modo seguente:

a) Bilancia termo gravimetrica (TGA-DSC)

1. **CO<sub>2</sub>-cicli-01-a** (Analisi dell'alterazione della capacità sorbente nel tempo)
2. **CAR-Piro** (Caratterizzazione del carbone da pirolizzare) successivamente da accoppiare con analisi FT-IR per avere alcune informazioni qualitative sulla composizione del gas uscente.
3. **CAR-Idro** (Caratterizzazione del carbone per idrogassificazione)
4. **CAR-Tar** (Caratterizzazione del carbone per studio sul tar di pirolisi) successivamente da accoppiare con analisi FT-IR per avere alcune informazioni qualitative sulla composizione del gas uscente.
5. **CAR-H<sub>2</sub>S-gass** (Caratterizzazione del carbone per campagna H<sub>2</sub>S-gass-01)
6. **Piro-caratt-01-a** (Prima caratterizzazione della de volatilizzazione/pirolisi di vari tipi di carbone) successivamente da accoppiare con analisi FT-IR per avere alcune informazioni qualitative sulla composizione del gas uscente
7. **CO<sub>2</sub>-sorb-01-a** (Studio dell'influenza delle caratteristiche e della tipologia di sorbente sull'efficienza dell'assorbimento)
8. **CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-01** (Studio della perdita di efficienza del sorbente dovuta alla presenza di H<sub>2</sub>S) successivamente da accoppiare con analisi FT-IR per quantificare la CO<sub>2</sub> emessa in fase di calcinazione
9. **Tar-sulcis-01** (Analisi del Tar prodotto dalla pirolisi del carbone del Sulcis) successivamente da accoppiare con analisi FT-IR per avere alcune informazioni qualitative sulla composizione del gas uscente
10. **H<sub>2</sub>S-N<sub>2</sub>-01** (Analisi dell'adsorbimento dell'H<sub>2</sub>S diluito in N<sub>2</sub>)
11. **H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-01** (Analisi dell'adsorbimento dell'H<sub>2</sub>S in corrente di CO<sub>2</sub>) successivamente da accoppiare con analisi FT-IR per quantificare la CO<sub>2</sub> emessa in fase di calcinazione
12. **Tar-filtr-01-b** (Prima analisi della capacità della dolomite di filtrare il Tar) successivamente da accoppiare con analisi FT-IR per avere alcune informazioni qualitative sulla composizione del gas uscente

Per ogni campagna da eseguirsi in TGA-DSC è previsto un impegno di circa 2 settimane, pertanto l'impegno totale presunto di questo strumento sarà di circa 7 mesi salvo imprevisti.

b) Reattore Autochem

1. **Idro-nocat-01** (Caratterizzazione della reazione di idrogassificazione al variare dei parametri di prova senza catalizzatore) da accoppiare con un campionatore di gas per poter procedere all'analisi off-line con GC Varian del gas uscente.
2. **CO<sub>2</sub>-cicli-01-b** (Analisi dell'alterazione della capacità sorbente nel tempo con valutazione della diffusione nel letto) eventualmente da accoppiare con un campionatore di gas per poter procedere all'analisi off-line della CO<sub>2</sub> prodotta in fase di calcinazione con GC Varian.

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

3. **Idro-cat-01** (Caratterizzazione della reazione di idrogassificazione con catalizzatore) da accoppiare con un campionatore di gas per poter procedere all'analisi off-line con GC Varian del gas uscente
4. **CO<sub>2</sub>-sorb-01-b** (Studio dell'influenza delle caratteristiche e della tipologia di sorbente sull'efficienza di adsorbimento su un letto solido) eventualmente da accoppiare con un campionatore di gas per poter procedere all'analisi off-line della CO<sub>2</sub> prodotta in fase di calcinazione con GC Varian.

Per ogni campagna da eseguirsi nel reattore Autochem si prevede un impegno di circa 3 settimane, pertanto l'impegno totale dello strumento sarà di circa 4 mesi salvo imprevisti. Si precisa in oltre che per alcune campagne potrebbe essere necessaria l'analisi del solido residuo in TGA-DSC

c) Forno pirolizzatore

1. **Piro-caratt-01-b** (Prima caratterizzazione della devolatilizzazione/pirolisi di vari tipi di carbone con successiva cattura del Tar) da accoppiare eventualmente con un campionatore di gas per poter procedere all'analisi GC off-line del gas uscente
2. **Tar-filtr-01-a** (Prima analisi della capacità della dolomite di filtrare il tar)

Per ogni campagna da eseguirsi nel pirolizzatore si prevede un impegno di circa 1 mese, pertanto l'impegno totale dello strumento sarà di circa 3 mesi salvo imprevisti. Si precisa in oltre potrebbe essere necessaria l'analisi di un campione del solido residuo in TGA-DSC

d) Impianto Gessica

1. **H<sub>2</sub>S-gass-01** (Valutazione dell'effetto dell'aggiunta di CaO nel letto di carbone sull'adsorbimento dell'H<sub>2</sub>S) da accoppiare con strumentazione idonea per l'analisi fumi

Per questa campagna si prevede un impegno dell'impianto di circa 1 mese

Per quanto riguarda la sperimentazione da effettuare presso il centro Trisaia, (**PIR-sulcis-TRI-01**, **PIR-sulcis-TRI-02**) si prevedono circa 6 mesi di lavoro, ad iniziare dal prossimo mese di ottobre.

La sequenza delle attività tiene conto anche della tempistica di approvvigionamento di una serie di attrezzature strumentali atte a caratterizzare in maniera completa alcune delle campagne sperimentali previste.

In particolare, si prevede di acquistare:

- un gascromatografo completo di colonna e rivelatore idonei a misurare anche l'H<sub>2</sub>S, cosa non consentita con gli attuali strumenti utile per le campagne **H<sub>2</sub>S-N<sub>2</sub>-01**, **H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-01**,

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

**Piro-caratt-01-a**, e cambiando colonna e rivelatore per le campagne **Piro-caratt-01-a e b**, **Tar-sulcis-01**

- un sistema analitico per l'analisi elementare del carbone e delle sostanze solide utilizzate nei processi in studio, questo permetterebbe di quantificare il contenuto di C, H, N, S, O nel solido prima e dopo le reazioni e sarebbe utile per le campagne **CO<sub>2</sub>-cicli-01-a**, **CAR-Piro**, **CAR-Idro**, **CAR-Tar**, **Tar-filtr-01-b**, **Piro-caratt-01-a**, **CO<sub>2</sub>-sorb-01-a**, **CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-01**, **Tar-sulcis-01**, **H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-01**, **H<sub>2</sub>S-N<sub>2</sub>-01**, **CAR-H<sub>2</sub>S-gass**, **CO<sub>2</sub>-cicli-01-b**, **CO<sub>2</sub>-sorb-01-b**, **Piro-caratt-01-b**, **Tar-filtr-01-a**
- una bomba calorimetrica per la misura del potere calorifico dei combustibili, sia solidi che gassosi, utile per le campagne **CAR-Piro**, **CAR-Idro**, **CAR-Tar**, **CAR-H<sub>2</sub>S-gass**, **Piro-caratt-01-b**, **Tar-filtr-01-a**

## Conclusioni

E' stata effettuata una analisi di dettaglio delle attività sperimentali previste nei prossimi 12 mesi del laboratorio chimico UTTEI-COMSO nell'ambito dello studio delle fenomenologie di gassificazione del carbone e cattura della CO<sub>2</sub>.

Tale analisi ha permesso di determinare sia il carico di lavoro complessivo per ogni attrezzatura sia le reali possibilità della dotazione analitica attuale, in relazione agli obiettivi scientifici da raggiungere, ed a prendere quindi in considerazione una lista di possibili nuove acquisizioni strumentali da effettuare sulla base delle disponibilità finanziarie del prossimo anno.

Come già sottolineato all'inizio, il presente lavoro è basato sulle attività previste nella scheda 5.2.5.9 dell'AdP e nel progetto CARBOMICROGEN.