



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

### Sistema di campionamento e analisi tar

*A. Orsini*



Report RdS/2010/11

## SISTEMA DI CAMPIONAMENTO E ANALISI TAR

Alessandro Orsini

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Tecnologie di gassificazione del carbone con cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

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

**PROGETTO DI RICERCA CERSE 2<sup>^</sup> ANNUALITA'**

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

**RELAZIONE TECNICA**

**SISTEMA DI CAMPIONAMENTO E ANALISI TAR**

 <b>SOTACARBO</b> <small>SOCIETÀ TECNOLOGIE AVANZATE CARBONE S.P.A.</small>		<b>PROGETTO DI RICERCA CERSE 2</b>
<b>Rev.</b>	<b>Data</b>	Alessandro Orsini
	30.09.2010	

## **Premessa**

Il presente documento è riferito alle attività indicate nell'allegato tecnico all'Accordo di collaborazione tra ENEA e Sotacarbo "Tecnologie innovative che consentono la riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone".

In particolare per il raggiungimento dell'obiettivo "OR2 – Sperimentazione e ottimizzazione di sistemi di pulizia e trattamento a freddo del syngas" è prevista l'acquisizione di un sistema di campionamento e analisi TAR e l'esecuzione di alcuni test sperimentali relativi.

Le attività descritte nel presente stato di avanzamento sono state realizzate sino al 30 settembre 2010. La rendicontazione economica di tali attività è contenuta nel documento economico relativo all'OR2.

Alla stesura del presente documento ha partecipato tutto il personale dell'area tecnica.

## Indice

<b>Premessa</b> .....	2
<b>1. Introduzione</b> .....	4
<b>2. Descrizione del sistema di campionamento del TAR</b> .....	6
<b>3. Definizione del sistema di analisi del TAR</b> .....	17
<b>4. Valutazione economica</b> .....	25

## Sistema di campionamento e analisi del TAR

### Progetto di massima

#### 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 recentemente sviluppato una piattaforma pilota (fig. 1) comprendente due impianti di gassificazione in letto fisso up-draft (tecnologia Wellman-Galusha) e una linea per la depurazione e lo sfruttamento energetico del syngas.



*Fig. 1 - La piattaforma pilota Sotacarbo.*

In particolare, il sistema di campionamento e analisi TAR, di cui è oggetto il presente documento sarà utilizzato nell'impianto pilota della piattaforma. Tale impianto, oltre alla sezione di gassificazione (descritta più dettagliatamente nel documento "Sperimentazione in continuo dei processi di gassificazione" - A. Pettinau, C. Frau, F. Ferrara, 2010), comprende due differenti linee

di trattamento del syngas dedicate una alla produzione di energia elettrica e una al trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno.

Il presente documento è relativo alla descrizione del sistema di campionamento e analisi del TAR presente nel syngas prodotto dalla gassificazione del carbone nella piattaforma pilota. Tale sistema è costituito da due sezioni distinte: una per il campionamento del syngas e per la separazione dei composti chimici classificabili come TAR dal resto dei composti costituenti il syngas, una per l'analisi quantitativa (e in alcuni casi qualitativa) di tali composti tramite gascromatografo da laboratorio.

Il sistema è stato progettato sulla base delle metodiche standard di analisi del TAR, avvalendosi del supporto dei tecnici della ditta SRA Instruments, che ha già progettato il sistema di campionamento e analisi del syngas della piattaforma pilota Sotacarbo.

## 2. Descrizione del sistema di campionamento del TAR

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

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

Il TAR viene prodotto dalla gassificazione del carbone (e di eventuali altri combustibili come ad esempio biomasse) e si ritrova in fase gassosa nel syngas. Col raffreddamento del gas tali composti vengono condensati e si ritrovano in fase liquida: per questo motivo vengono rimossi a valle del gassificatore nello scrubber assieme alle ceneri e al particolato. E' perciò necessario conoscere la concentrazione dei composti classificabili come TAR presenti nel syngas prodotto nel gassificatore e valutare l'efficacia del lavaggio dei sistemi di depurazione a valle di tale sezione.

Il sistema è stato così definito per effettuare il campionamento del syngas in vari punti dell'impianto pilota e in particolare in corrispondenza delle seguenti sezioni:

- a valle del gassificatore;
- a valle dello scrubber;

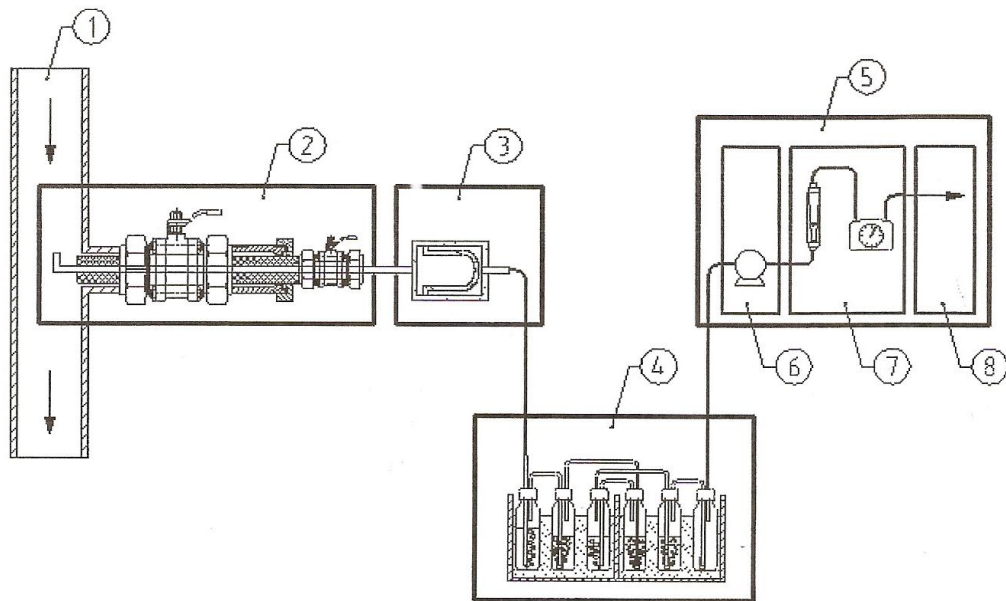


- a valle del primo stadio di desolforazione;
- a valle del precipitatore elettrostatico.

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

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

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



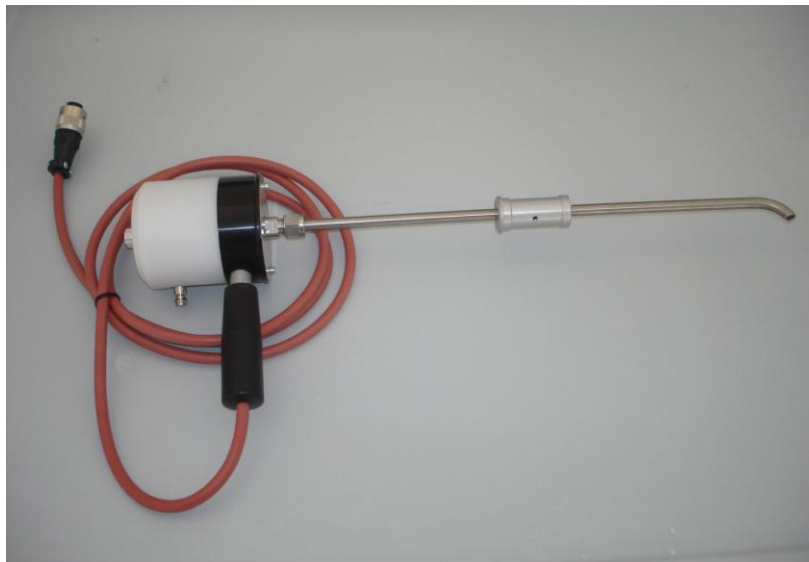
**Key**

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

*Fig. 2 – Schema semplificato del sistema per il campionamento del TAR*

Successivamente si ha la sezione di separazione e raccolta del TAR vera e propria: le condizioni di campionamento prevedono l'utilizzo di due serie di bottiglie a gorgogliamento poste in due contenitori separati, uno con liquido tenuto a bassa temperatura ed un secondo con liquido a temperatura ambiente. Il primo gruppo di flaconi serve per far condensare l'acqua presente nel flusso gassoso. Il secondo gruppo di tre flaconi è predisposto per garantire l'intrappolamento del TAR all'interno di una linea di gorgogliamento contenente come solvente organico alcool isopropilico. La linea di campionamento prevede inoltre che il sistema di aspirazione sia integrato con un misuratore volumetrico a secco dell'aria campionata tramite rotametro. Tale modulo è perciò provvisto della sezione per l'essiccazione del gas.

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



*Fig. 3 – Sonda portatile per il campionamento del syngas*

Il set per il prelievo del gas è costituito da:

- Sonda di prelievo con supporto riscaldato.
- Gruppo di termoregolazione ed alimentazione
- Tubo per aspirazione da 300mm (disponibile in opzione da 700mm)
- Valigia per contenimento parti e trasporto
- Batteria Pb-Acido da 14 Ah
- 150 cm tubo in Tygon 8x10

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



*Fig. 4 – Sonda con filtro riscaldato per il campionamento del syngas*

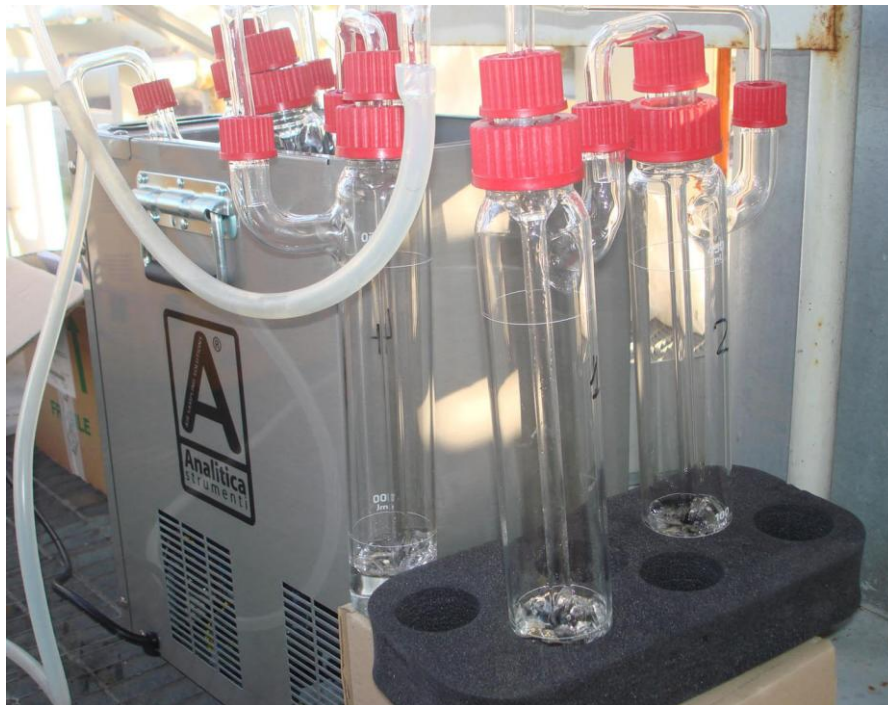
Il gas, a seguito del prelievo, fluisce all'interno della sonda e, dopo esser stato depolverato dal particolato nel filtro riscaldato, attraversa un circuito di sei gorgogliatori per la separazione dell'acqua presente nel flusso gassoso e la successiva raccolta dei composti volatili (TAR). Tale operazione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

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



*Fig. 5 - Sistema di tre gorgogliatori per la separazione dell'umidità e del TAR dal gas di sintesi*

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



*Fig. 6 – Sistema di sei assorbitori collegati in serie per la separazione del TAR dal syngas da gassificazione del carbone*

Il condotto uscente dal sesto assorbitore è collegato ad un campionatore del tipo **Air Cube Basic-Extra** (fig. 7), utilizzato per campionamenti ambientali e/o per il controllo degli scarichi da emissioni, necessario per misurare a secco l'aria campionata tramite rotametro. Lo strumento è dotato di un regolatore di flusso principale, by-pass per ricircolo, doppio flussimetro (per alti e bassi flussi) per il controllo delle portate, contatore volumetrico a secco. Il campionatore Air Cube Basic-Extra può inoltre essere alimentato anche con pacco batterie integrato della serie Power Pack Cube per campionamenti in siti non facilmente raggiungibili da prese di corrente, mantenendo il flusso costante per 6 ore di campionamento alle massime portate.

#### **Specifiche tecniche:**

- Pompa aspirante a singola testa con compensazione a 500 mm/Hg
- Range operativo pompa: da 0.2 a 30 litri per minuto a bocca libera
- Range operativo campionatore: 0.2 a 23 litri/minuto
- Flussimetri: alto e basso a controllo manuale
- Contatore volumetrico: a secco con portata max 2.5 m<sup>3</sup>/h



- Alimentazione: 220V/50 Hz, 150 Watt / 12 Vcc con Power Pack Cube
- Dimensioni: 26 x 26 x 26 cm (Escluso Power Pack Cube)
- Peso: 10 kg (Escluso Power Pack Cube)
- Fornito completo di manuale d'uso in italiano, 150 cm di tubo per prelievo in silicone 10x18
- Conforme alla norma UNI EN 12919:2001 recepita dal D.L. n. 25 del 02/02/2002
- Conformità CE riferita a: EN 60204-1:1997-12, DIR.89/336/CEE



*Fig. 7 – Campionatore Air Cube Basic utilizzato nelle prove preliminari per il campionamento del TAR*

In occasione delle prove sperimentali effettuate nell'impianto pilota nei mesi di febbraio, marzo e maggio 2010, in attesa di completare l'acquisizione e il montaggio dei vari moduli necessari per il

campionamento e l'analisi del TAR da syngas, è stato realizzato un punto di raccolta di polveri, condensa e TAR sull'impianto pilota in corrispondenza dell'uscita del gassificatore (fig. 8).



*Fig. 8 – Punto di campionamento di TAR e polveri realizzato a valle del gassificatore*

Per le varie prove sperimentali effettuate, ad intervalli di circa 60-90 minuti, è stato effettuato, tramite apertura della valvola, il campionamento di un'aliquota di campione contenente per lo più condensa, particolato e TAR. I campioni sono stati raccolti, classificati e conservati in frigorifero in per essere successivamente analizzati. Le analisi relative sono state effettuate dal Dipartimento di Scienze Chimiche Università di Roma 2– Tor Vergata. I risultati delle analisi sono riportati nel loro rapporto tecnico.

Nel mese di maggio 2010 è stata completata la consegna del materiale necessario per il campionamento e l'analisi del gas. Successivamente sono stati realizzati i punti di campionamento in corrispondenza delle sezioni dell'impianto in cui si vuole conoscere la concentrazione del TAR. In questo senso, in corrispondenza dei citati punti (a valle del gassificatore, a valle dello scrubber, a



valle del primo stadio di desolfurazione e a valle del precipitatore elettrostatico) sono state realizzate delle sonde di prelievo fisse alle quali, tramite un opportuno sistema di valvole e flange, ci si possa collegare con il filtro riscaldato per poter più agevolmente effettuare campionamenti in serie nel corso delle ore di sperimentazione sull'impianto. Tra il mese di luglio e il mese di settembre 2010, con l'ausilio dei tecnici della ditta SRA Instruments che ha fornito i sistemi descritti precedentemente per il campionamento e l'analisi del TAR, sono state effettuate prove per testare e collaudare la metodica di campionamento. Per tre differenti prove di gassificazione condotte nella piattaforma pilota sono stati opportunamente collegati i vari moduli ed è stata fatta la raccolta del TAR in corrispondenza della presa di campionamento posta a valle del gassificatore, in un punto prossimo alla sua sommità.

<b>N.</b>	<b>Data avviamento</b>	<b>Tipologia gassificazione</b>	<b>Intervallo T freeboard gassificat.</b>	<b>Portata di campionamento</b>	<b>Durata campionamento</b>
P1	07 luglio 2010	carbone sudafricano	70-120 °C	2 l/min	2 h
P2	26 luglio 2010	carbone sudafricano	127-197 °C	2 l/min	2 h
P3	08 settembre 2010	carbone sudafricano e biomasse	123-179 °C	2 l/min	2 h

*Tab. 1 – Test di campionamento e analisi TAR condotti nell'impianto pilota*

Le tre sperimentazioni, due con gassificazione del solo carbone e una con il mix carbone/biomasse (si vedano i report relativi alle suddette prove) sono state condotte alle medesime condizioni operative per ciò che riguarda la durata del campionamento e la portata utilizzata. Nella prima di queste la temperatura del freeboard (sommità del gassificatore) all'inizio del campionamento era inferiore ai 100 °C ma si è sollevata col procedere della gassificazione. Nelle due successive per iniziare il campionamento si è atteso un valore di temperatura del freeboard superiore ai 100 °C. In tutte le prove effettuate, trascorse le due ore di campionamento, è stato interrotto il flusso gassoso e si è proceduto con la raccolta del campione: la soluzione di alcool isopropilico con i composti classificabili come TAR in esso disciolti è stata recuperata dai vari gorgogliatori. Sono stati inoltre lavati, sempre con alcool isopropilico, tutti i condotti e i raccordi tra un gorgogliatore e l'altro al fine di recuperare eventuali tracce di TAR: il campione ottenuto (circa 600 ml di cui 500 ml inizialmente posti all'interno dei vari assorbitori) è stato riposto in una bottiglia scura con tappo in

teflon, successivamente conservata in frigorifero in vista dell'analisi da effettuarsi al gas cromatografo.

Sono state evidenziate, nelle prove di campionamento del TAR effettuate, alcune problematiche di seguito elencate:

- la sonda di campionamento attraverso cui passa il gas in uscita dal freeboard del gassificatore permette, allo stato attuale delle cose, una prima condensazione del gas caldo: il TAR resta intrappolato in questo tratto di sonda e non arriva al filtro riscaldato e dunque non viene convogliato al sistema di raccolta costituito dai gorgogliatori; questo inconveniente è stato riscontrato maggiormente nella prova con carbone e biomasse nella quale, per via dell'elevata umidità del gas prodotto e dell'elevata concentrazione di TAR, il filtro in fibra di quarzo posto nella sonda riscaldata per la raccolta del particolato, si è ben presto inumidito non permettendo più il passaggio del gas e dunque il corretto gorgogliamento della soluzione gassosa all'uscita del gassificatore. Sarebbe quindi necessaria la coibentazione del tratto di sonda in acciaio al fine di evitare la caduta di temperatura e permettere al gas caldo di arrivare al filtro.
- in corrispondenza del punto in cui è stata realizzata la presa di campionamento e l'inserimento della sonda con la relativa valvola on/off di invio del gas verso il filtro riscaldato, si ha un accumulo di condensa e particolato che resta adeso alle pareti del tubo: anche in questo punto si può avere un accumulo di TAR che condensa e sfugge alla corrente gassosa in uscita dal reattore; questo comportamento si evidenzia quando la valvola è chiusa e il gas non fluisce. Sarebbe quindi necessario, per ovviare a questo inconveniente, un circuito aperto con la possibilità per il gas di rifluire all'interno del gassificatore quando non è attiva la fase di campionamento.
- il sistema di campionamento così definito potrebbe essere sovradimensionato: concepito per la separazione del TAR dalla gassificazione delle biomasse, occorre verificare se siano effettivamente necessari sei gorgogliatori (e non un numero minore) per la separazione del TAR: un'indagine in questo senso può essere condotta al fine di utilizzare meno alcool isopropilico per i cicli di analisi previsti.
- ulteriori analisi, con l'obiettivo di ottimizzare e migliorare le fasi di campionamento, possono essere fatte variando la portata di aspirazione del gas.

### **3. Definizione del sistema di analisi del TAR**

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

- Gascromatografo *Agilent GC7890*: supporta simultaneamente due iniettori, tre rivelatori (due sul top del GC e TCD o MSD sul lato sinistro), fino a 16 canali di EPC per il controllo delle funzioni pneumatiche. Forno ad alta efficienza, in grado di operare da 4 °C sopra la temperatura ambiente fino a 450 °C. Programmazione della temperatura a 20 rampe, con incrementi fino a 120 gradi centigradi al minuto. Elevatissima accuratezza e precisione nella misura e verifica della pressione impostata: 0,001 psi (0-99 psi). Tastiera con display. Include interfaccia LAN, interfaccia per 7683, 2 uscite analogiche.
- Iniettore capillare split/splitless automatico: versione EPC per la regolazione digitale della pressione in testa alla colonna, del flusso, del rapporto di splittaggio e di ogni altro parametro pneumatico. Consente di lavorare con pressione e flusso costanti, oppure di programmarne la variazione durante l'analisi, e di disporre della funzione di risparmio gas. Nella modalità split, la regolazione della pressione avviene a valle dell'iniettore (backware pressure control), mentre nella modalità splitless la stessa avviene a monte dell'iniettore (forward pressure control).
- Rivelatore FID: Rivelatore singolo a ionizzazione di fiamma per colonne impaccate e capillari, versione EPC per il controllo digitale dei gas di alimentazione e di make-up. Condizioni operative: temperatura fino a 450 °C; accensione della fiamma da tastiera, attivata dal metodo a programma, con riaccensione automatica in caso di spegnimento, o arresto dei gas qualora ciò non fosse possibile (tramite valvola on/off); segnale analogico-digitale a 500Hz.
- Software ChemStation GC a 32 bit: Software per ChemStation GC, in ambiente Windows per la gestione di un GC 7890, 6890 o 6850 e relativo campionatore. Consente: controllo strumentale, acquisizione ed elaborazione dei dati cromatografici, esecuzione di sequenze,

stesura dei rapporti. Test di "system suitability" (verifica prestazioni cromatografiche); registrazione di tutti i dati relativi all'analisi in un unico file binario.

Per il suo funzionamento, il gascromatografo necessita dei seguenti gas tecnici:

- elio (o azoto);
- aria cromatografica;
- idrogeno.

Per l'invio dell'elio necessario per il funzionamento dello strumento è stata utilizzata una linea di distribuzione del gas già predisposta e funzionante nel circuito di distribuzione dei gas dei laboratori Sotacarbo.

Per garantire l'invio di aria cromatografica necessaria per il funzionamento dell'apparato sperimentale, è stato predisposto un sistema di distribuzione adatto che ha richiesto l'installazione di un posto bombola esterno dotato di riduttore di primo stadio (fig. 7a) e di un riduttore di secondo stadio (fig. 7b) nel laboratorio dove è stato installato il gascromatografo. E' stata utilizzata a tale fine una delle linee di distribuzione dei gas già presente nei laboratori Sotacarbo.



*Fig. 7a e fig. 7b – Posto bombola esterno provvisto di riduttore di primo stadio per l'utilizzo di aria destinata al GC 7890 e posto presa dotato di riduttore di secondo stadio per l'utilizzo di elio e aria al GC 7890 alloggiato nel laboratorio di gascromatografia*

L'idrogeno necessario per il funzionamento del GC 7890 viene prodotto tramite un apposito generatore di idrogeno PGH Serie 3 (fig. 8) collegato direttamente al gascromatografo. La produzione di idrogeno avviene per idrolisi dell'acqua demineralizzata o deionizzata attraverso una membrana polimerica. La dissociazione elettrolitica consente di separare l'acqua nei due elementi che la compongono, l'idrogeno, per l'utilizzo specifico, e l'ossigeno, che viene disperso in aria. Per tale processo di produzione non viene utilizzato alcun acido o soluzione alcalina. Il sistema permette di produrre idrogeno con purezza del 99.9999% e con una portata di 160 ml/min. La pressione di uscita è di circa 100 psig. Acqua deionizzata o acqua pura distillata sono le uniche sostanze liquide che possono essere messe in contatto con la cella. L'acqua utilizzata dal sistema va reintegrata mano a mano che viene consumata.

L'idrogeno generato viene accumulato nel separatore gas/liquido e nella cartuccia desiccante. La pressione viene controllata mediante trasduttore di pressione. La pressione in uscita è visualizzata su display. L'idrogeno viene essiccato grazie al passaggio attraverso un tubicino di essiccazione e una cartuccia desiccante contenente materiale assorbente. L'idrogeno poi passa attraverso la valvola di arresto e esce dal generatore attraverso l'uscita sul retro.



*Fig. 8 – Generatore di idrogeno PGH Serie 3*

Il sistema per l'analisi del TAR è stato installato e successivamente collaudato: il gascromatografo GC7890 è stato posizionato nel laboratorio apposito, è stato effettuato il collegamento dei gas ausiliari (elio, aria) ed è stato installato e collegato anche il generatore di idrogeno al servizio del gascromatografo stesso (fig. 9).



*Fig. 9 – Gascromatografo Agilent GC7890*

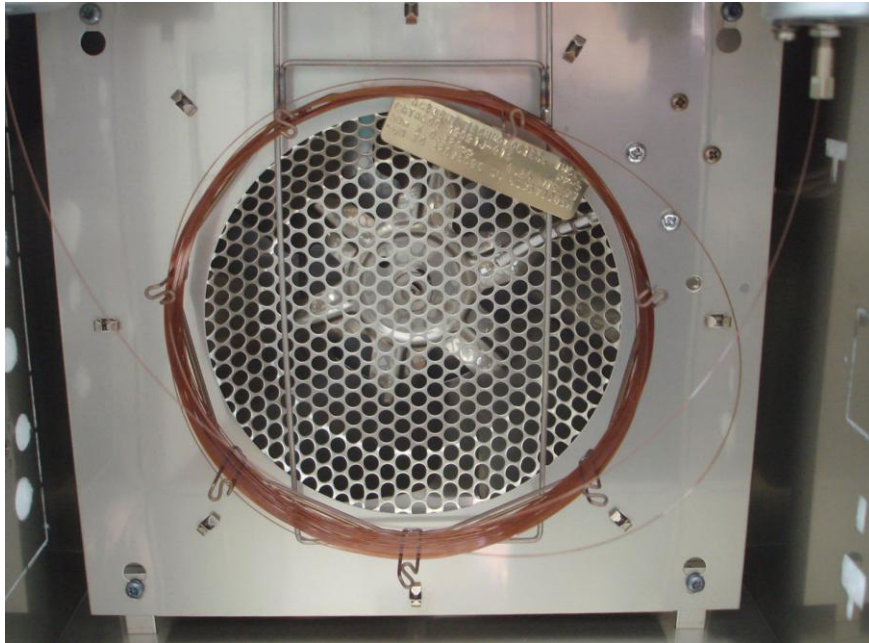
Il GC7890 è stato poi collaudato e sono state effettuate analisi preliminari tramite uno standard costituito dai seguenti composti:

- n-tridecano (composto rappresentativo della classe C<sub>13</sub>);
- n-tetradecano (composto rappresentativo della classe C<sub>14</sub>);
- n-pentadecano (composto rappresentativo della classe C<sub>15</sub>);
- n-esadecano (composto rappresentativo della classe C<sub>16</sub>).

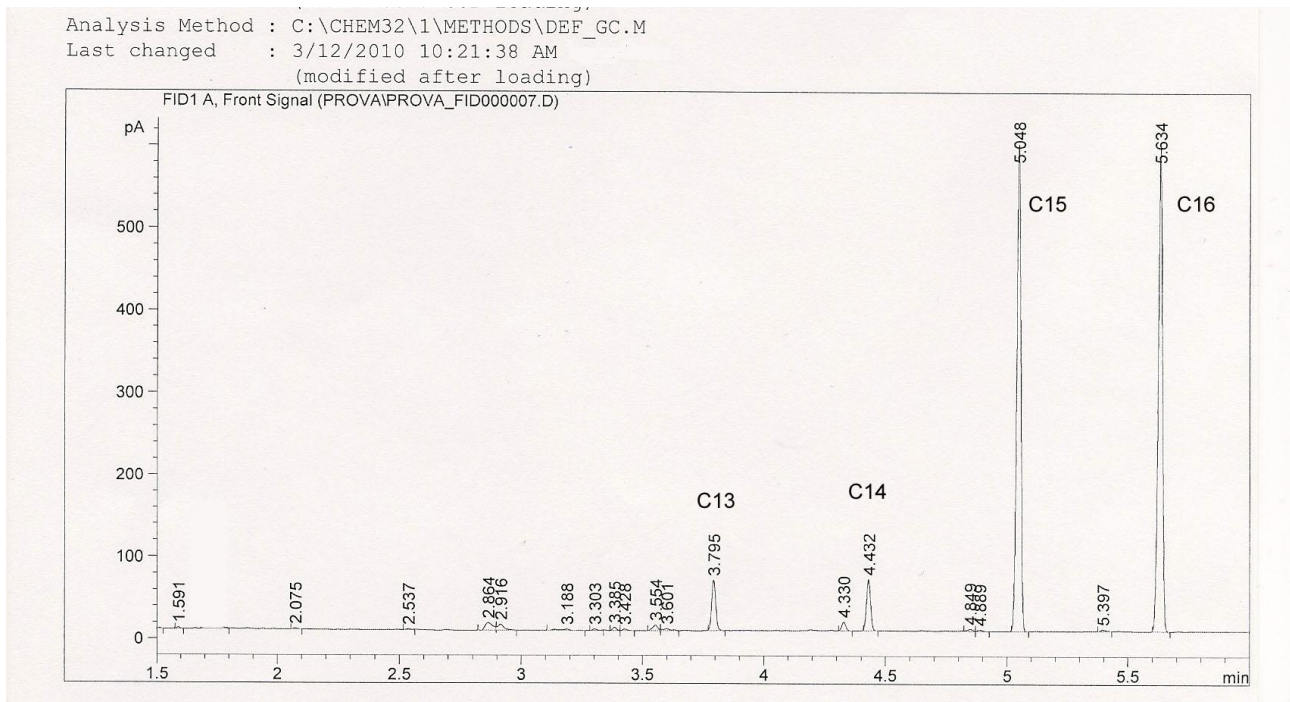
L'analisi cromatografica è stata avviata con l'iniezione di 1 µl di campione in colonna (fig. 10). Il cromatogramma (fig. 11) ha rivelato la buona separazione dei composti suddetti alle condizioni



analitiche prescritte dal metodo di analisi (flusso gas carrier elio 6.5 mL/min, flusso purge di 40 mL/min, FID detector a 300 °C, forno a 75° C per 0.5 minuti e rampe di 20 °C/min fino a 190 °C).



*Fig. 10 – Colonna analitica del gascromatografo Agilent GC7890*



*Fig. 11 – Report di un'analisi cromatografica effettuata su uno standard costituito da composti organici con differenti atomi di carbonio*

Al fine di garantire la ripetibilità delle analisi e di ridurre il più possibile l'errore sperimentale, è stato inoltre acquisito un auto campionatore per il suddetto strumento: in questo modo l'iniezione del campione in colonna avviene automaticamente e con maggiore precisione, specie tenendo conto dell'esigua quantità di campione da iniettare in colonna. L'autocampionatore è stato collaudato nel mese di settembre e sono state condotte le analisi al gascromatografo sui campioni separati in alcune prove di gassificazione (si veda la Tab.1 di pag. 15).

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

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

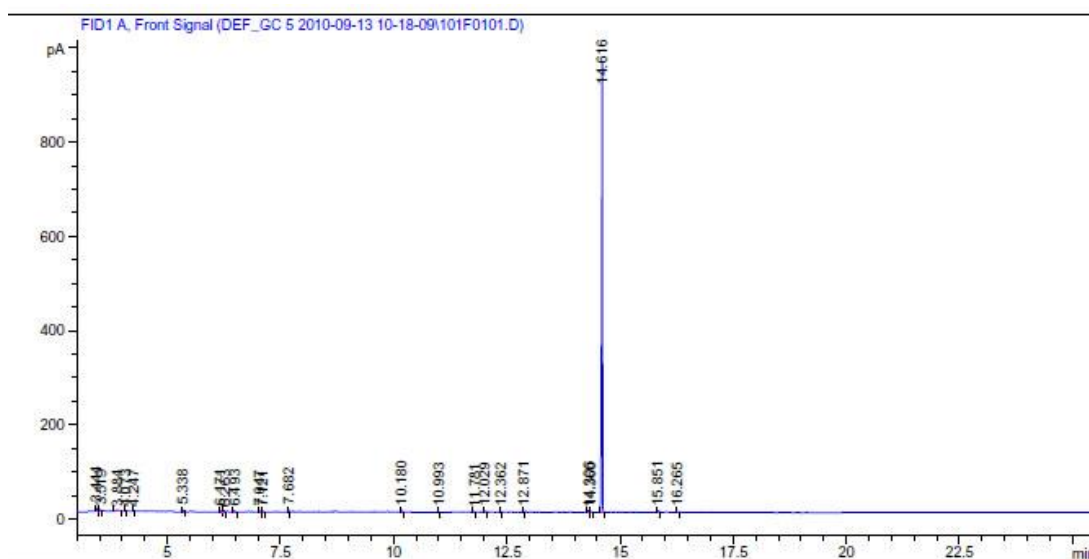


Fig. 12 – Analisi cromatografica per il campione del 07 luglio 2010



Sono stati analizzati al gascromatografo i campioni prelevati nelle prove di gassificazione riportate nella tab.2. Per ciascun campione l'analisi cromatografica è stata effettuata in doppio e nella tabella che segue è riportata la media dell'area ottenuta per ciascun tempo di ritenzione. In Fig. 12 è riportato il cromatogramma ottenuto per la prova P1 condotta in data 07 luglio 2010.

Come si può osservare, è presente un picco avente un'area rilevante, ad un tempo di ritenzione pari a 14.6 minuti. L'area relativa è stata utilizzata per calcolare la concentrazione del composto individuato per quel tempo di ritenzione, utilizzando lo standard esterno (naftalene) ed in corrispondenza si è ottenuto un valore di concentrazione di TAR nella soluzione liquida di alcool isopropilico. Conoscendo poi il volume della soluzione si è risaliti al peso in mg del TAR raccolto: questo valore è stato poi rapportato alla portata di gas campionato (ricavato dal flussimetro del misuratore volumetrico) da cui è stata ricavata la concentrazione di TAR in  $g/m^3$ . Lo stesso procedimento è stato ripetuto sulla base dei dati ricavati dalle analisi degli altri due campioni raccolti. Nella Tab. 2 sono riportati i risultati ottenuti.

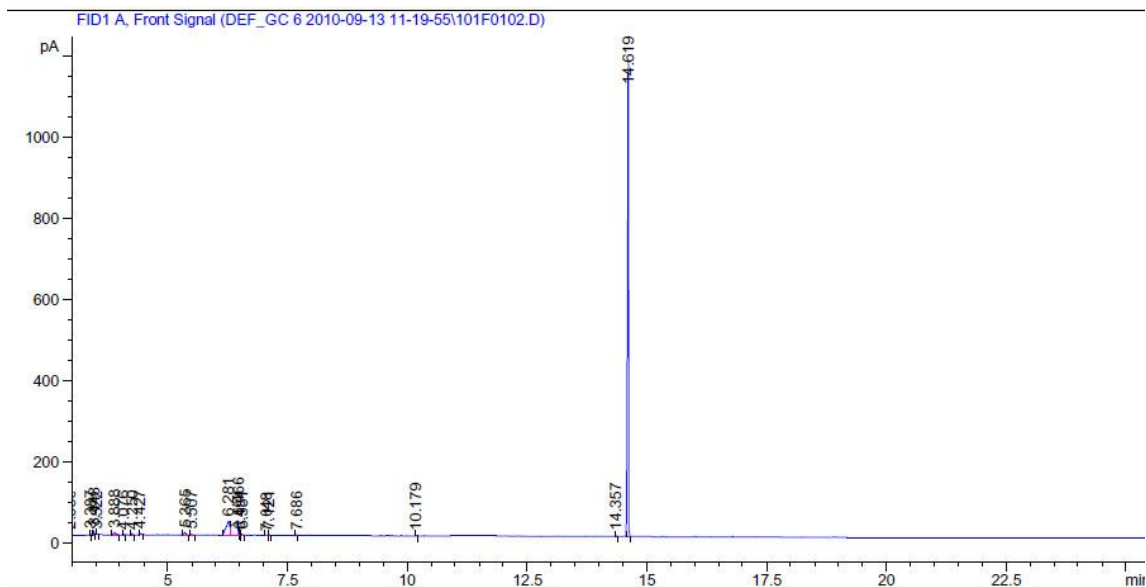
N.	Data avviamento	Tempo di ritenzione [min]	Area cromat. [pA·s]	Conc. TAR nel liquido [mg/l]	Portata gas campionato [l]	Conc. TAR nel gas [ $g/m^3$ ]
P1	07 lug 2010	14.6	1468.43	110.88	291	0.228
P2	26 lug 2010	6.46	299.68	22.63	272	0.366
		14.6	1900.85	143.54		
P3	08 set 2010	14.6	2016.49	152.28	275	0.332

*Tab. 2 – Analisi al gascromatografo per le prove di gassificazione considerate*

Nel campione raccolto nella prova P2 del 26 luglio 2010 (fig. 13), è stato rilevato sia il composto con tempo di ritenzione 14.6, con un'area superiore a quella ricavata nella prova precedente, che un altro composto, avente un'area decisamente minore, con tempo di ritenzione pari a 6.46 minuti. Le concentrazioni di entrambi i composti sono state valutate utilizzando quella dello standard esterno e sommate, come riportato in tabella.

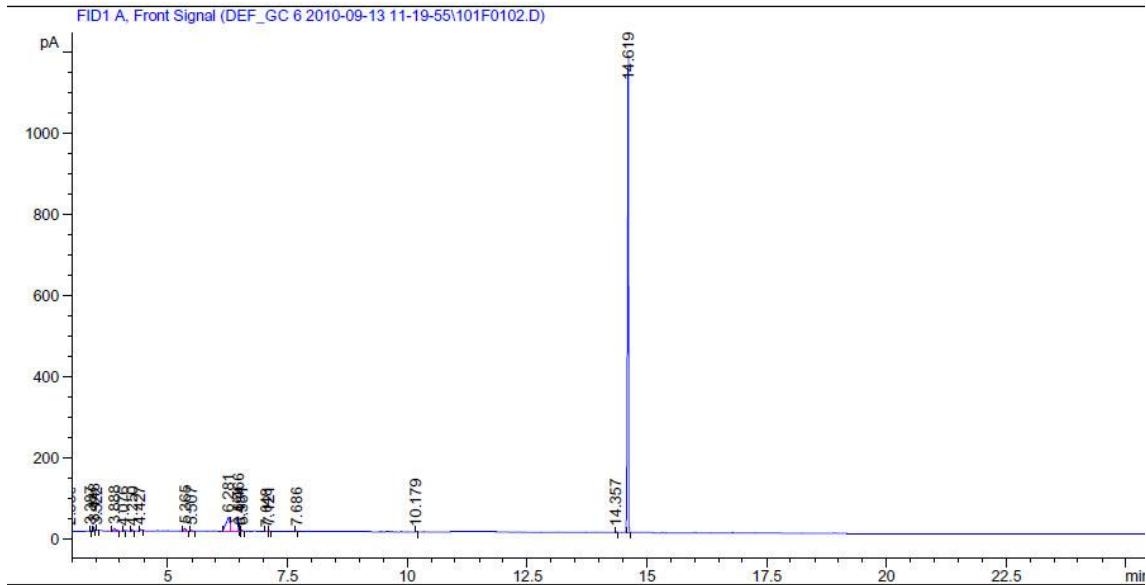
Nel campione raccolto in occasione della prova del 08 settembre 2010, è stato rilevato (fig. 14), come nella prima prova considerata, solo il composto con tempo di ritenzione 14.6. La gassificazione, in questo caso, era stata condotta sia con carbone che biomasse per cui ci si attendeva la presenza di altri composti, rispetto alle prove in cui la gassificazione è avvenuta con il solo carbone. In realtà le problematiche relative alla fase di campionamento evidenziate nel secondo

capitolo, si sono maggiormente verificate in questo test sperimentale: l'elevata umidità del syngas, assieme alla presenza di condensa, ha fatto sì che il filtro in quarzo si sia rapidamente inumidito non permettendo il corretto passaggio del gas e determinando un poco efficace gorgogliamento del flusso negli assorbitori nei quali era presente l'alcool isopropilico. Un tale effetto potrebbe aver causato una non corretta raccolta dei TAR effettivamente presenti nel gas prodotto dalla gassificazione e trattenuti nella prima sezione del sistema di campionamento.



*Fig. 13 – Analisi cromatografica per il campione del 26 luglio 2010*

I risultati ottenuti dalle analisi effettuate sui campioni raccolti nelle prove di gassificazione suddette evidenziano come la fase di campionamento del syngas resta il punto critico del sistema: le problematiche emerse ed evidenziate nel capitolo precedente sono confermate anche dall'analisi dei campioni raccolti, dal momento che, diversamente da quanto ci si aspettasse, è stato rilevato un solo composto e in concentrazione peraltro inferiore a quelle normalmente rilevate in altri lavori simili; i composti definiti come TAR sono perciò trattenuti nella parte della sonda che precede il filtro in quarzo o restano adsorbiti nel particolato che si raccoglie nel filtro stesso. Il miglioramento delle condizioni di campionamento permetterebbe, d'altra parte, di ottimizzare al meglio anche i tempi di prelievo dei campioni al fine di poter effettuare nell'ambito di una stessa prova di gassificazione campionamenti in diverse punti dell'impianto e perciò valutare l'efficacia dei sistemi di rimozione del TAR.



*Fig. 14 – Analisi cromatografica per il campione del 08 settembre 2010*

#### **4. Valutazione economica**

Sulla base della progettazione eseguita per i sistemi di campionamento e analisi del TAR, nel mese di giugno 2009 sono state contattate le ditte SRA Instruments e Depeco S.p.A. affinché presentassero un'offerta per i sistemi previsti. A seguito di tali richieste, solamente la ditta SRA Instruments, la stessa che ha progettato e realizzato il sistema di campionamento e di analisi del syngas attualmente in uso nella piattaforma pilota, si è dimostrata interessata e ha presentato un'offerta per le apparecchiature necessarie per il campionamento e l'analisi. In seguito a tale offerta, l'apparecchiatura è stata acquistata e installata in laboratorio e utilizzata per le attività in oggetto.