



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

M. Paci, P. Tagliatesta



STUDIO E CARATTERIZZAZIONE DEI PRINCIPALI COMPOSTI PROVENIENTI DALLA
GASSIFICAZIONE DEL CARBONE

Maurizio Paci, Pietro Tagliatesta, Università di Roma Tor Vergata, Dipartimento di Scienze e
Tecnologie Chimiche

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 CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

INDICE

1. INTRODUZIONE.....	3
2. ATTIVITÀ SVOLTA E RISULTATI OTTENUTI	4
a) Effettuazione di primo inquadramento e screening delle tecniche analitiche più adatte.	4
b) Caratterizzazione dei campioni con l’ausilio di tecniche GC, di MS e di altro tipo.	5
c) Indagine con metodi di Gas cromatografia e Spettrometria di massa.....	8
d) Indagine con la con la tecnica della spettroscopia NMR.....	14
e) Analisi critica dei risultati	25
f) Contributo di indicazione delle possibili soluzioni tecniche.....	27
PRINCIPALI SOGGETTI COINVOLTI	27

1. INTRODUZIONE

Le attività in oggetto hanno lo scopo di contribuire allo sviluppo e l'ottimizzazione di tecnologie di gassificazione del carbone in impianti equipaggiati con sistemi di cattura di tipo pre-combustion più promettenti in una prospettiva di medio-lungo periodo. Le attività di ricerca sui processi di gassificazione integrati con la cattura della CO₂ vengono condotte in stretta sinergia con ENEA e Sotacarbo in particolare per quanto riguarda gli impianti su scala più significativa. La cornice all'interno della quale si svolgono le attività è rappresentata, da un lato, dallo sviluppo di un processo di produzione energetica intrinsecamente pulito, in grado di abbattere il costo dei sistemi di trattamento dei gas esausti e dall'altro dall'incremento dell'efficienza di conversione energetica che passa attraverso l'ottimizzazione della componentistica relativa alla generazione ed al trattamento del gas di sintesi prodotto a partire dal carbone. Un apporto ulteriore è poi fornito dallo sviluppo di specifiche tecnologie di cattura della CO₂ e dallo sviluppo di una prima serie di attività preliminari all'applicazione di tecnologie di confinamento della CO₂ in bacini carboniferi profondi non coltivabili. Il fine ultimo è quello di configurare un sistema unico che assomma in sé la duplice funzione di generatore di energia elettrica “pulita” e di serbatoio di stoccaggio definitivo della CO₂ in linea con le tendenze attuali e gli impegni internazionali assunti dal nostro Paese sulle tematiche energetico-ambientali.

Gli obiettivi generali dell'attività operano su tre linee d'azione principali date dalla riduzione dei costi di produzione energetica da processi basati sulla gassificazione del carbone con sequestro della CO₂; dallo studio dell'applicabilità delle tecniche di stoccaggio della CO₂ in strati carboniferi profondi e negli acquiferi salini sottostanti nell'area del bacino minerario del Sulcis e infine dalla definizione di un sistema unico comprendente coproduzione di energia elettrica, idrogeno e altri combustibili d'opportunità con sequestro della CO₂.

Le attività del Dipartimento.

Per quanto riguarda in particolare delle attività a termine, previste nel concretizzarsi del secondo anno del programma di Ricerca di Sistema, a carico del Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dell'Università di Roma Tor Vergata (DSTC), si è previsto un primo inquadramento e screening delle tecniche di analisi maggiormente utilizzate nel campo della caratterizzazione delle sostanze e dei materiali inerenti il processo di trasformazione del carbone in gas di sintesi. A questa fase ha fatto seguito lo studio di caratterizzazione sperimentale qualitativo e quantitativo della composizione dei “TAR” e di altri materiali prodotti e utilizzati nella gassificazione del carbone con varie tecniche.

Lo staff del progetto è coordinato dai Prof. Maurizio Paci e Prof. Pietro Tagliatesta

e si è avvalso della collaborazione dei Dr. Fabio Bertocchi, Tommaso Eliseo, Alessandro Leoni e Giuseppe D'Arcangelo del Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dell'Università di Roma Tor Vergata.

2. ATTIVITÀ SVOLTA E RISULTATI OTTENUTI

L' allegato tecnico prevedeva il seguenti obiettivo

OR1. Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

In questo ambito sono state eseguite tutte le operazioni sperimentali per la determinazione dei componenti principali su campioni di materiali provenienti da impianti di gassificazione di carbone. I test sperimentali sono progettati in stretta collaborazione con ENEA e con il gruppo di ricerca del Prof. De Filippis (DICCISM Università “La Sapienza” Roma) che hanno provveduto alla fornitura dei campioni di interesse per la sperimentazione.

In particolare l'attività si e' articolata nelle seguenti linea di ricerca:

- a) Effettuazione di primo inquadramento e screening delle tecniche analitiche più adatte allo scopo
- b) Caratterizzazione dei campioni con l'ausilio di tecniche gas cromatografiche, di spettrometria di massa e di altro tipo. In particolare sui TAR, vengono effettuate, tramite l'uso di opportuni solventi, la determinazione quantitativa e qualitativa dei prodotti al fine di effettuarne una prima speciazione.
- c) Viene inoltre indagata con la tecnica della spettroscopia NMR, considerata in ambito UE il metodo più attendibile per l'identificazione degli idrocarburi policiclici aromatici (Polyaromatic Hydrocarbons – PHAs).
- d) Analisi critica dei risultati con contributo alla interpretazione dei dati e delle fenomenologie connesse. Valutazione della selettività e dell'efficienza (sia totale che per classi di componente) delle tecniche di abbattimento dei TAR utilizzate negli impianti .
- e) Indicazione di possibili soluzioni tecniche a problematiche caratteristiche della misura e dell'abbattimento dei diversi composti.

In piu' dettaglio viene presentata sinteticamente l'attività svolta e i risultati ottenuti secondo l' ordine sopradetto:

a) Effettuazione di primo inquadramento e screening delle tecniche analitiche più adatte.

Un primo lavoro e' stata la messa a punto delle tecniche cromatografiche e massa per la caratterizzazione dei campioni.

E' stato necessaria la standardizzazione delle misure con i seguenti approcci e standard.

Dopo uno studio del metodo EPA 610 abbiamo preparato lo standard Chem Service PP-HC6RPM per GC/MS, comprendente una miscela di PHA di 16 composti alla concentrazione di 2000 ug/ml in cloruro di metilene:Benzeno (50:50). Le iniezioni in colonna capillare a basse concentrazione dei

Tema di ricerca 5.2.5.2

“Tecnologie innovativi che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”

Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

campioni hanno evidenziato una riduzione della sensibilità per molti di loro, la causa potrebbe essere degradazione irreversibile all'interno dell'iniettore o quantità insufficienti nel metodo di estrazione (Soxhlet extraction). La riproducibilità della colonna capillare Rx 5ms della Restek, scelta per le nostre analisi è ottima da campione a campione, fornendo una ottima risoluzione alla linea di base (vedi cromatogramma STD) per i 16 PHA usando la rampa gascromatografica sotto descritta in neretto.

Set di standard utilizzati:(Polynuclear Aromatic Hydrocarbons US EPA Method 610)

- | | |
|-------------------|----------------------------|
| 1. naphthalene | 9. benzo(a)anthracene |
| 2. acenaphthylene | 10. chrysene |
| 3. acenaphthene | 11. benzo(b)fluoranthene |
| 4. fluorene | 12. benzo(k)fluoranthene |
| 5. phenanthrene | 13. benzo(a)pyrene |
| 6. anthracene | 14. indeno(1,2,3-cd)pyrene |
| 7. fluoranthene | 15. dibenzo(a,h)anthracene |
| 8. pyrene | 16. benzo(ghi)perylene |

b) Caratterizzazione dei campioni con l'ausilio di tecniche GC, di MS e di altro tipo.

Le metodiche utilizzate sono le seguenti:

Dettagli sperimentali , tecniche usate**Manipolazione dei campioni**

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (PHA) sono mutageni e cancerogeni per l'ambiente e sono emessi da molti processi di combustione e principalmente da impianti che sfruttano combustibili fossili. Spesso le miscele complesse di PHA sono difficili da risolvere a causa della loro somiglianza strutturale. Per poter analizzare i residui carboniosi dei campioni proposti, ci siamo rivolti alla letteratura scientifica pregressa che riporta metodi di separazione gas-cromatografici e di identificazione mediante spettrometria di massa.

Estrazione dei campioni

Tutta la vetreria utilizzata è stata lavata con miscela cromica, passata in acqua e poi in acetone e asciugata in stufa a 180°C per 12 h.

I solventi utilizzati sono: CH₃OH CarloErba n.cod. 414816 di grado RPE; CHCl₃ Sigma-Aldrich n.cod. 32211 di grado puriss.p.a.

Per la concentrazione del campione al termine dell'estrazione è stato utilizzato un rotavapor Büchi mod.R200, precedentemente decontaminato mediante successivi lavaggi con CHCl₃ (3 x 50 ml).

Il Gas Cromatografo utilizzato è un Thermo FocusGC, dotato di FID ed equipaggiato con una colonna capillare Restek RXI-5MS lung. 30 mt, 0,25 mm ID, 0,25 μ m, impostato nella seguente maniera:

Injector: 275°C in splitless mode 0,2min;

Carrier: gas Elio, flusso cost. 1,2 ml/min,

Detector 350°C;

Oven: 75°Cx 0,5min, 25°C/min fino a 245°C, 4°C/min fino a 330°C per 5min

I campioni si presentano come una sospensione pulverulenta nerastra in una soluzione acquosa. Nella procedura vengono distinte tre diverse fasi di lavorazione:

1. Preparazione del campione

- 1.1. Separazione della fase acquosa dalla sospensione mediante decantazione preceduta da centrifugazione.
- 1.2. Eliminazione totale della fase acquosa residua mediante successivi lavaggi con CH_3OH (3 x 2 ml) e seguente decantazione.
- 1.3. Trasferimento della sospensione nel ditale per estrattori mediante aspirazione aiutandosi con la minima quantità di CH_3OH .

2. Estrazione

- 2.1. Avvio dell'estrazione Soxhlet con 250 ml CHCl_3 a riflusso per 12 h.
- 2.2. Concentrazione dell'estratto fino a un volume di 2 ml

3. Analisi e identificazione al Gas Cromatografo

- 3.1. Analisi qualitativa: confronto del risultato ottenuto mediante sovrapposizione con l'analisi della miscela standard (ChemService cat.n. PP-HC6RPM, PHA mixture #6 16 components), per l'identificazione dei singoli prodotti presenti nel campione.

Tema di ricerca 5.2.5.2

“Tecnologie innovativi che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”

Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

I campioni ricevuti sono stati disciolti con CDCl_3 e messi in appositi tubi NMR da 5 mm. Si e'

utilizzato uno strumento BRUKER AVANCE 400 MHz con cui sono stati effettuati misure sperimentali NMR ^1H soddisfacenti le condizioni richieste dalle norme ISO 21461 e successive per le rilevazioni dei composti aromatici. I parametri di esecuzione sono quelli standard della identificazione di questi composti come riportato in letteratura.

Per la interpretazione dei dati si e' ricorso ad una elaborazione dati per gruppi di risonanze .

Tema di ricerca 5.2.5.2

“Tecnologie innovativi che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”

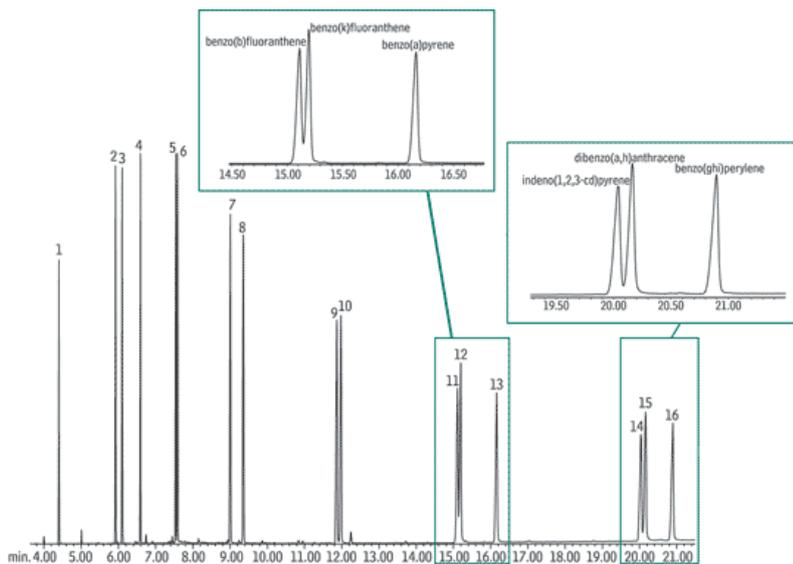
Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone**c) Indagine con metodi di Gas cromatografia e Spettrometria di massa**

Dopo uno studio del metodo EPA 610 abbiamo preparato lo standard Chem Service PP-HC6RPM per GC/MS, comprendente una miscela di PHA di 16 composti alla concentrazione di 2000 ug/ml in cloruro di metilene:Benzene (50:50).

Le iniezioni in colonna capillare a basse concentrazione dei campioni hanno evidenziato una riduzione della sensibilità per molti di loro, la causa potrebbe essere degradazione irreversibile all'interno dell'iniettore o quantità insufficienti nel metodo di estrazione (Soxhlet extraction).

La riproducibilità della colonna capillare Rx 5ms della Restek, scelta per le nostre analisi è ottima da campione a campione, fornendo una ottima risoluzione alla linea di base (vedi cromatogramma STD) per i 16 PHA usando la rampa gascromatografica sotto descritta in neretto.

Un esempio del GC MS e'' mostrato in Figura.



Risultati sui campioni ricevuti

Sono stati studiati tre serie di campioni provenienti da SOTACARBO e una serie proveniente dal Laboratorio del Prof. DeFilippis della Università di Roma La Sapienza.

La prima serie SOTACARBO e' stata usata come prov preliminare ed i risultati sono stati utilizzati per la messa a punto dei metodi.

La parte risultati e' divisa in due parti distinte , la prima riporterà i risultati delle misure con metodi cromatografici e spettrometria di massa e la seconda riporterà i risultati delle misure ottenute con spettrometria NMR (vedi avanti) sugli stessi campioni.

Risultati delle misure dei campioni della I serie SOTACARBO

Sono stati rilevati i seguenti composti.

15 03 10 -16.30	Acinaftene, acinaftilene, fenantrene, fluorantene, benzofluorantene
29 03 10- 17.00	Fenoli, fenantrene, antracene, fluorantene, crisene, benzoperilene
29 03 10- 21.30	antracene, fenantrene
01 04 10-15.30	Fenoli(grandi quantita') nelle acque estratte con cloroformio
01 04 10- 15.30	Fenoli, acenaftilene, fluorene, antracene, fenantrene, fluorantene, pirene, benzo(a)antracene, crisene, benzofluorantene
01 04 10- 15.30	Fenoli (grande quantita') nelle acque estratte con cloroformio.

In breve i nota nei campioni del 01 04 10 una presenza costante di una elevata quantita' di fenoli .In quelli del 29 03 10 una notevole presenza di PHA (aromatici policiclici condensati) comunemente detti PHA e aromatici nella seconda fase e con diminuzione significativa dei fenoli..Questi dati sono in accordo con quanto osservato in NMR (vedi nel seguito).

Campioni della II serie SOTACARBO

Tema di ricerca 5.2.5.2

“Tecnologie innovativi che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”

Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

CAMPIONE	numero
15 03 10 -16.30	8
15 03 10-19.45	2
29 03 10- 17.00	6
29 03 10-19.15	3
29 03 10- 21.30	7
01 04 10-13.10	1
01 04 10-15.30	4
01 04 10-15.30	5
01 04 10- 15.30	9
01 04 10- 15.30	10

In questi campioni ordinati per esperimento e orario di osservazione si nota che sono presenti

La serie II ha permesso di identificare i seguenti composti.

- 1) naphthalene
- 2) acenaphthylene
- 3) acenaphthene
- 4) fluorene
- 5) phenanthrene
- 6) antracene
- 7) fluoranthene
- 8) pyrene
- 9) benzo(a)antracene
- 10) chrysene
- 11) benzo(b)fluoranthene
- 12) benzo(k)fluoranthene
- 13) benzo(a)pyrene
- 14) indeno(1,2,3-cd)pyrene
- 15) dibenzo(a,h)anthracene
- 16) benzo(ghi)perylene

Nei vari campioni seguenti della serie II SOTACARBO vengono descritte le principali molecole identificate con GC-MS.

Es. di lettura delle specie: RT 4.14=1 (RT , tempo di ritenzione) corrisponde in tabella a
Naphthalene

Campione 1 15.03.2010 19.45

Nella parte iniziale del cromatogramma che va da RT 4.14 a RT 4.38 (tempo di ritenzione), sono presenti specie fenoliche del tipo Phenol-2methyl, 3-ethyl, 2-4dimethyl. I picchi con tempi di ritenzione da RT 5.07 =, Naphthalene, RT 7.05= Fluorene, RT 8.72= Phenanthrene, RT 8.72= Anthracene, RT 11.10= Pyrene tracce, RT 10.60= Fluoranthene, RT 18.23= benzo(b)fluoranthene, RT 19.02= benzo(k)fluoranthene, RT 14.40= Chrysene in tracce.

Campione 2 01.04.2010 13.10

La prima parte del cromatogramma è fortemente caratterizzata dalla presenza di una componente fenolica del tipo Phenol-2methyl, 3-ethyl, 2-4dimethyl. Scarsa è la presenza di IPA (idrocarburi policiclici aromatici). RT 5= Naphthalene, RT 6.8= Acenaphthylene, RT 8.71= Phenanthrene tracce, RT 8.78= Anthracene in tracce.

Campione 3 29.03.2010 19.15

Scarsa presenza di specie fenoliche nella prima parte del cromatogramma. Presenza di IPA a RT 5.05= Naphthalene, RT 8.70= Phenanthrene, RT 10.06 eventuale presenza di idrocarburi alifatici, RT 18.25= benzo(b)fluoranthene.

Campione 4 15.03.2010 16.30

Nella prima parte del cromatogramma che va da RT 4.14 a RT 4.38 (tempo di ritenzione), sono presenti specie fenoliche del tipo Phenol-2methyl, 3-ethyl, 2-4dimethyl. Evidente la presenza degli IPA , RT 5.01= Naphthalene, RT 6.36= Acenaphthylene, RT 8.70= Phenanthrene, RT 10.01= eventuale presenza di idrocarburi alifatici, RT 14.02= Benzo(a)antracene, RT 14.38= Chrysene, RT 18.16= benzo(b)fluoranthene.

Campione 5 01.04.2010 15.30 Acque

La prima parte del cromatogramma è fortemente caratterizzata dalla presenza di una componente fenolica del tipo Phenol-2methyl, 3-ethyl, 2-4dimethyl. Gli IPA son RT 5.07= Naphthalene, RT 6.75= Acenaphthylene, RT 8.74= Phenanthrene, RT 10.65= Fluoranthene, RT 11.12= Pyrene, RT 14.23= Benzo(a)antracene, RT 14.35= Chrysene, RT 18.07= benzo(b)fluoranthene.

Campione 6 01.04.2010 15.30 estrazione solido

Tema di ricerca 5.2.5.2

"Tecnologie innovativi che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone"

Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

Evidente presenza fenolica nella prima parte del cromatogramma. Forte presenza di Naphthalene a RT 5.00, RT 8.71= Phenanthrene, RT 10.62= Fluoranthene, RT 11.07= Pyrene, RT 14.20= Benzo(a)antracene, RT 14.38= Chrysene, RT 18.17= benzo(b)fluoranthene, RT19.23= benzo(a)pyrene.

Campione 7 29.03.2010 21.30

Scarsa componente fenolica iniziale . Evidente presenza di Naphthalene, Acenaphthylene e Phenanthrene.

Campione 8 29.03.2010 17.00

Presenza di componente fenolica nella parte iniziale del cromatogramma. Elevata presenza di Naphthalene, Phenanthrene.

Campioni 9 01.04.2010 14.00 (estrazione solido) 14.00 e campione 10 01.04.2010 14.00 (acqua)

Scarsa presenza di specie ioniche di tutti i tipi, cromatogrammi e spettri di massa non identificabili.

Nella serie III SOTACARBO , ordinati in ordine di tempo si riporta:

8 18-05-2010 ore 21.00 8

Scarsa la componente fenolica nella nella prima parte del cromatogramma.

Evidente la presenza di eventuali PHA del tipo: Naphthalene RT. 5.11, Acenaphthene Rt 6.24, Anthracene RT 8.58, Fluoranthene RT 10.9, Chrysene RT 14.1

1 TAR 07-07-2010 1

Scarsa la componente fenolica nella nella prima parte del cromatogramma, assenza di PHA. RT 7.02 e RT 14.56 non identificati.

2 TAR 07-07-2010 2

Scarsa presenza di specie fenoliche nella prima parte del cromatogramma. Evidente la presenza di naphthalene RT 5.11, altri picchi non identificati.

9 18-05-2010 ORE 16.00 9

Eventuale presenza di PHA Acenaphthene RT 6.39

Appena evidente una componente fenolica nella prima parte del cromatogramma

3 TAR 18-05-2010 3

Presenza di componente fenolica nella prima parte del cromatogramma. Eventuale presenza di PHA da RT 6.13 a RT 10.51

Tema di ricerca 5.2.5.2

"Tecnologie innovativi che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone"

Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

8 18-05-2010 ore 21.00 8

Scarsa la componente fenolica nella nella prima parte del cromatogramma.

Evidente la presenza di eventuali PHA del tipo: Naphthalene RT. 5.11, Acenaphthene Rt 6.24, Anthracene RT 8.58, Fluoranthene RT 10.9, Chrysene RT 14.1

Commenti sulla serie III SOTACARBO

In generale nei campioni di questa serie composti si nota una forte diminuzione della componente fenolica, della componente PHA e una presenza consistente della componente aromatica.

Per quanto riguarda i campioni della serie DeFilippis (UNI ROMA1)

- **7. I Trappola 600C° 7**

- Nella prima parte del cromatogramma che va da RT 4.28 a RT 4.86 (tempo di ritenzione), sono presenti specie fenoliche del tipo Phenol-2methyl, 3-ethyl, 2-4dimethyl. I picchi con tempi di ritenzione da RT 10.06 a RT 22.95 potrebbero identificare la presenza di idrocarburi saturi, evidenziati negli spettri di massa da clusters che sono separati tra di loro di 14 m/z (CH₂).

- **4 II trappola 600C° 4**

- La prima parte del cromatogramma è fortemente caratterizzata dalla presenza di una componente fenolica del tipo Phenol-2methyl, 3-ethyl, 2-4dimethyl. Scarsa è la presenza di PHA (idrocarburi policiclici aromatici).

- **5 II TRAPPOLA 900C°**

- Stesse considerazioni del campione **II trappola 600C° 4**, ma con assenza di PHA

- **6 I TRAPPOLA 900C° 6**

- La prima parte del cromatogramma è fortemente caratterizzata dalla presenza di una componente fenolica del tipo Phenol-2methyl, 3-ethyl, 2-4dimethyl. Scarsa è la presenza di PHA (idrocarburi policiclici aromatici).

Considerando i risultati di questa serie di campioni dell' 'unita' DeFilippis si potrebbe osservare la mancanza di una forte differenza per effetto dell' aumento della temperatura dell' 'esperimento. Si nota sempre la forte presenza di composti fenolici.

Tema di ricerca 5.2.5.2

“Tecnologie innovativi che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”

Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

d) Indagine con la con la tecnica della spettroscopia NMR

Anche per questa tecnica di indagine la prima serie di campioni e' stata utilizzata come test per la messa punto del metodo.

I serie SOTACARBO

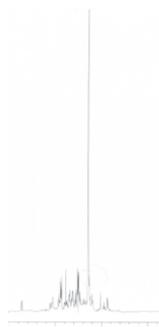
Negli spettri dei primi campioni si nota che ci sono varie e significative differenze non tutte facilmente identificabili e in alcuni casi le risonanze degli spettri NMR risultano allargate a causa della presenza di particelle solide in sospensione. Gli spettri ottenuti sono stati confrontati con quelli di alcuni standard caratteristici per l'identificazione di alcuni dei picchi ottenuti ed i risultati mostrano andamenti in crescita in funzione del tempo.. Altre risonanze, anche intense richiederebbero un lavoro di identificazione delle sostanze presenti e finora non rilevati in letteratura. Tuttavia come riportato piu' avanti e facendo una selezione in base alle zone spettrali e' possibile dividere le risonanze come appartenenti a intere classi distinte di composti :ad esempio aldeidi (10-8.5 ppm), fenoli (9-6.4 ppm) e composti contenenti zolfo (3.2-2.0 ppm).

II serie SOTACARBO (lista vedi sopra)

Per quanto riguarda la spettroscopia NMR si nota che per il campione 10 si nota una forte concentrazione delle risonanze tra 6.5 e 5.5 ppm caratteristiche di protoni in anelli aromatici. Nel nostro caso trattandosi di soluzione acquose si identificano con fenoli e tioli aromatici. Analoghe risonanze in minore concentrazione si trovano si trovano nel campione 8.



C10



C7

Dove il picco sharp in C7 e' dovuto al CDCl3

Risonanze che diminuiscono progressivamente in C8, C7, C6 ecc.

Sempre nel campione 10 si nota una concentrazione rilevante di risonanze intorno a 3.6-4.1 ppm caratteristiche di idrogeni idrocarburici legati soprattutto allo zolfo e all'ossigeno tipo CH-S. Tali risonanze sono ridotte nel campione 6, 7 e 8 e sono quasi assenti nel 9.



Tema di ricerca 5.2.5.2

“Tecnologie innovativi che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”

Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone



C 10

C7

Mentre il campione C6 si rivela invece piu' ricco in aldeidi (risonanze tra 8 e 9 ppm).

II serie di campioni SOTACARBO

Nella seconda serie SOTACARBO si e' adottato il metodo di misurare le percentuali relative delle cinque zone delle risonanze osservate nello spettro NMR.

In particolare le regioni possono essere identificate a) 11-9.2 ppm (attribuite alle aldeidi, b) 9.0-6.4 ppm PHA e aromatici, la loro distribuzione a campi piu' bassi e piu' alti del CDCl₃ possono dare una idea della prevalenza dei PHA o degli aromatici rispettivamente, Le risonanze da 5.2-3.4 ppm sono da catene alifatiche legate a N o O , nella regione da 3.4-1.8 a cadono alifatici S linked e in quella da 1.8-0.4 idrocarburi alifatici.

Risultati della II serie SOTACARBO

Serie 2b (b = rifatta) NMR valori percentuali sul totale delle risonanze . Il commento al bordo della tabella descrive qualitativamente la relazione tra PHA e aromatici entrambi nella regione da 9.0 a 6.4 ppm a

Tema di ricerca 5.2.5.2

“Tecnologie innovativi che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”

Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

C 1	11.2- 9.2 pp m aldeidi	9.0- 6.4pp m PHA- Aroma tici	5.2- 3.4pp m CH-O CH-N	3.4- 1.8pp m CH-S	1.8- 0.4pp m CH Idroc. alifatici	
01 04 10-13.	0.1	11.1	7.0	5.1	73.2	

Si osservano scarsi composti aromatici e una certa presenza di PHA

C2	11.2- 9.2pp m aldeidi	9.0- 6.4pp m PHA- Aroma tici	5.2- 3.4pp m CH-O CH-N	3.4- 1.8pp m CH-S	1.8- 0.4pp m CH Idroc. alifatici	
1015 03 10- 19.45	0.2	20.9	5.9	60.2	13.0	

Presenza di composti fenolici , assenza di PHA e presenza di aromatici

C3	11.2- 9.2pp m aldeidi	9.0- 6.4pp m PHA- Aroma tici	5.2- 3.4pp m CH-O CH-N	3.4- 1.8pp m CH-S	1.8- 0.4pp m CH Idroc. alifatici	
----	------------------------------------	---	--	--------------------------------	--	--

Tema di ricerca 5.2.5.2

“Tecnologie innovativi che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”

Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

29 03 10- 19.15	0.3	8.7	0.1	16.8	64.0	
--------------------	-----	-----	-----	------	------	--

Marcata presenza di fenolici , scarsa pres. di PHA e presenza di aromatici

Presenza di PHA e intense risonanze di composti aromatici

C5	11.2- 9.2pp m aldeidi	9.0- 6.4pp m PHA- Aroma tici	5.2- 3.4pp m CH-O CH-N	3.4- 1.8pp m CH-S	1.8- 0.4pp m CH Idroc. alifatici	
01 04 10- 15.30	0.3	19.6	13.2	29.0	33.2	

Presenza notevole di PHA e composti aromatici

Tema di ricerca 5.2.5.2

“Tecnologie innovativi che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”

Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

C6	11.2- 9.2pp m	9.0- 6.4pp m	5.2- 3.4pp m	3.4- 1.8pp m	1.8- 0.4pp m	
C4	aldeidi 9.2pp m	PHA- Aroma tici 6.4pp m	CH-O 3.4pp m CH-N	CH-S 1.8pp m	CH Idroc. 0.4pp m alifatici	
29 03 10- 17.00	aldeidi	PHA- Aroma tici	CH-O CH-N	CH-S	CH Idroc. alifatici	
01 04 10- 15.30	0.1	14.5	4.1	70.0	11.6	

Pres

enza non elevate di PHA e scarsi composti aromatici

C7	11.2- 9.2pp m	9.0- 6.4pp m	5.2- 3.4pp m	3.4- 1.8pp m	1.8- 0.4pp m	
	aldeidi	PHA- Aroma tici	CH-O CH-N	CH-S	CH Idroc. alifatici	
29 03 10- 21.30	0.4	8.9	9.6	20.2	60.6	

Scarsa presenza di PHA e forte presenza di composti aromatici

Tema di ricerca 5.2.5.2

“Tecnologie innovativi che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”

Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

C8	11.2-0.2pp m aldeidi	9.0- 6.4pp m PHA- Aroma tici	5.2- 3.4pp m CH-O CH-N	3.4- 1.8pp m CH-S	1.8- 0.4pp m CH Idroc. alifatici	
15 03 10 - 16.30	0.3	21.0	13.0	24.0	42.0	

Si nota media presenza di aromatici e scarsa presenza di PHA

C9	11.2- 9.2pp m aldeidi	9.0- 6.4pp m PHA- Aroma tici	5.2- 3.4pp m CH-O CH-N	3.4- 1.8pp m CH-S	1.8- 0.4pp m CH Idroc. alifatici	
01 04 10- 15.30	0.3	13.0	10.7	26.1	50.0	

Tema di ricerca 5.2.5.2

“Tecnologie innovativi che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”

Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

Assenza di PHA e una certa presenza di aromatici

C10	11.2- 9.2pp m aldeidi	9.0- 6.4pp m PHA- Aroma tici	5.2- 3.4pp m CH-O CH-N	3.4- 1.8pp m CH-S	1.8- 0.4pp m CH Idroc. alifatici	
01 04 10- 15.30	0.2	34.0	20.7	44.4	14.1	

scarsa presenza di PHA e presenza di PHA

Nella terza serie III SOTACARBO si notano cambiamenti nelle percentuali relative (esposte sempre in modo ordinato con date della esecuzione degli esperimenti ed orari di prelievo :

8 **18-05-2010 ore 21.00 8**

C8	11.2- 9.2pp m aldeidi	9.0- 6.4pp m PHA- Aroma tici	5.2- 3.4pp m CH-O CH-N	3.4- 1.8pp m CH-S	1.8- 0.4pp m CH Idroc. alifatici	
18-05-2010 ore	0.3	12.0	8.0	15.4	65.0	

Tema di ricerca 5.2.5.2

“Tecnologie innovativi che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”

Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

21.00						
-------	--	--	--	--	--	--

Una scarsa componente di PHA e scarsi composti aromatici

C 1	11.2- 9.2pp m aldeidi	9.0- 6.4pp m PHA- Aroma tici	5.2- 3.4pp m CH-O CH-N	3.4- 1.8pp m CH-S	1.8- 0.4pp m CH Idroc. alifatici	
07-07-2010 1.	0.1	11.1	7.0	5.1	73.2	

1
TAR
07-
07-
2010
1

2 TAR 07-07-2010 2

C2	11.2- 9.2pp m aldeidi	9.0- 6.4pp m PHA- Aroma tici	5.2- 3.4pp m CH-O CH-N	3.4- 1.8pp m CH-S	1.8- 0.4pp m CH Idroc. alifatici	
07-07-2010	0.1	7.6	8.5	5.6	78.1	

Tema di ricerca 5.2.5.2

“Tecnologie innovativi che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”

Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

Una certa presenza di PHA , scarsi aromatici , una certa presenza di composti fenolici.

9 18-05-2010 ORE 16 9

C9	11.2- 9.2pp m aldeidi	9.0- 6.4pp m PHA- Aroma tici	5.2- 3.4pp m CH-O CH-N	3.4- 1.8pp m CH-S	1.8- 0.4pp m CH Idroc. alifatici	
18-05-2010 ORE 16.00	0.3	14.4	11.8	21.3	14.8	

Scarsa presenza di PHA e una scarsa presenza di composti aromatici

3 TAR 18-05-2010 ore 17 3

C3	11.2- 9.2pp m aldeidi	9.0- 6.4pp m PHA- Aroma tici	5.2- 3.4pp m CH-O CH-N	3.4- 1.8pp m CH-S	1.8- 0.4pp m CH Idroc. alifatici	
18-05-2010 ore 17	0.3	2.1	12.6	17.5	67.4	

Scarsa presenza di aromatici e PHA , ridotta presenza di fenolici

8 18-05-2010 ore 21.00 8

Tema di ricerca 5.2.5.2

“Tecnologie innovativi che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”

Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

C8	11.2- 9.2pp m aldeidi	9.0- 6.4pp m PHA- Aroma tici	5.2- 3.4pp m CH-O CH-N	3.4- 1.8pp m CH-S	1.8- 0.4pp m CH Idroc. alifatici	
18-05-2010 ore 21.00	0.3	12.0	8.0	15.4	65.0	

In generale nei campioni di questa serie composti si nota una forte diminuzione della componente fenolica, della componente PHA e una presenza in certa misura consistente della componente aromatica.

Per quanto riguarda i campioni della serie DeFilippis (UNI ROMA1)

- **I Trappola 600C° 7**

C7	11.2- 9.2pp m aldeidi	9.0- 6.4pp m PHA- Aroma tici	5.2- 3.4pp m CH-O CH-N	3.4- 1.8pp m CH-S	1.8- 0.4pp m CH Idroc. alifatici	
I Trappola 600C	0.05	14.2	4.8	27.6	53.2	

Scarsa presenza di PHA e presenza di composti aromatici

Tema di ricerca 5.2.5.2

“Tecnologie innovativi che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”

Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

- 4 II trappola 600C° 4

C4	11.2- 9.2pp m	9.0- 6.4pp m	5.2- 3.4pp m	3.4- 1.8pp m	1.8- 0.4pp m	
	aldeidi	PHA- Aroma tici	CH-O CH-N	CH-S	CH Idroc. alifatici	
II trappola 600C°	0.2	30.2	6.7	36.8	26.8	

Scarsa presenza di PHA e una certa concentrazione di aromatici

- 5 II TRAPPOLA 900C°

C5	11.2- 9.2pp m	9.0- 6.4pp m	5.2- 3.4pp m	3.4- 1.8pp m	1.8- 0.4pp m	
	aldeidi	PHA- Aroma tici	CH-O CH-N	CH-S	CH Idroc. alifatici	
- II TRAPP OLA 900C°	0.2	40.5	7.5	32.5	18.0	

Scarsi PHA , concentrazione rilevante di aromatici

6 I TRAPPOLA 900C° 6

C6	11.2- 9.2pp m	9.0- 6.4pp m	5.2- 3.4pp m	3.4- 1.8pp m	1.8- 0.4pp m	
	aldeidi	PHA- Aroma	CH-O	CH-S	CH Idroc.	

		aromatici	CH-N		alifatici	
I	TRAPP OLA 900C°	0.16	48.4	7.9	31.0	10.5

Scarsa concentrazione di PHA e concentrazione discreta di composti aromatici

e) Analisi critica dei risultati

I risultati ottenuti inducono a adottare un modello di processo riducente in presenza di vapor acqueo e acido solfidrico che sia in grado di produrre prodotti di reazione organica ad alta temperatura a contatto con acqua e che da tale reazione si producano composti aromatici solubili, tipo fenoli, tiofenoli e alifatici contenenti zolfo.

Dai risultati si possono trarre delle conclusioni preliminari ma importanti per il proseguo del lavoro:

- 1) Grosse quantità di fenoli (sicuramente corrosivi) vengono prodotte lungo il processo e questo fatto non sorprende se si considera la presenza dell'acqua e la formazione di radicali al carbonio che sicuramente avviene durante la gassificazione, la presenza di tali prodotti ossidrilati è prevedibile.
- 2) Molti campioni contengono quantità variabili di policiclici a basso peso molecolare ma ben evidenti nei cromatogrammi mentre i più pericolosi per la salute (benzoantraceni e benzofenantreni) sembrano essere prodotti in quantità minimali e solo per alcuni campioni (vide supra). Non si deve comunque dimenticare che tali composti sono estremamente tossici e cancerogeni anche a livello di picogrammi.
- 3) Fenoli solubili vengono individuati in concentrazione variabile, alcuni in forte concentrazione nei vari campioni tramite NMR
- 4) Campioni con zolfo organico CH-S anch'essi variabili da campione a campione e vengono identificati via NMR, in alcuni la concentrazione è particolarmente alta.
- 5) Aldeidi sono presenti in quasi tutti i campioni in basse concentrazioni tranne per alcuni e particolarmente nelle prime fasi della gassificazione

Tema di ricerca 5.2.5.2

“Tecnologie innovativi che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”

Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

Per quanto riguarda i campioni DeFilippis (UniRoma1)

Nella I trappola a 600 gradi (temperatura piu' bassa si nota una diminuzione sensibile dei PHA ea favore degli idrocarburi alifatici.

f) Contributo di indicazione delle possibili soluzioni tecniche

Il processo mostra una chiara dipendenza della reazione chimica dal contatto chimico con l'acqua. L'ambiente fortemente riducente e la forte concentrazione di acqua e l'alta temperatura influenza il pathway della reazione e porta in alcuni esperimenti alla formazione di una alta concentrazione di fenoli. La formazione dei PHA è quasi sempre verificata nella prima fase delle reazione mentre nella seconda è, in generale favorita la formazione dei composti aromatici semplici, negli esperimenti De Filippis si nota nella prima trappola una diminuzione dei PHA e degli aromatici a favore degli idrocarburi alifatici.

PRINCIPALI SOGGETTI COINVOLTI

Il Dipartimento di Scienze e tecnologie Chimiche ha svolto le ricerche con le componenti ed i servizi interni. La discussione dei risultati è stata confrontata anche con colleghi di diverse discipline specialmente nella discussione delle considerazioni sui risultati ottenuti e, in particolare, sulle indicazioni sperimentali intese come possibili suggerimenti per il miglioramento dei risultati.