



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900429609
Data Deposito	22/03/1995
Data Pubblicazione	22/09/1996

Priorità	216.392
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	J		

Titolo

ASSORBENTI DUREVOLI CONTENENTI OSSIDO DI ZINCO PER LA DESOLFORAZIONE DI GAS DI CARBONE.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Assorbenti durevoli contenenti ossido di zinco per la desolforazione di gas di carbone",

di: UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY, nazionalità statunitense, GC-42, Forstl, MS6F-067, 1000 Independence Avenue, S.W., USDOE, Washington, D.C. 20585 (U.S.A.).

Inventore designato: Siriwardane, Ranjani, V.

Depositata il:

22 MAR 1995

* * * * *

TO 35A000220

DESCRIZIONE

Sfondo dell'invenzione

La presente invenzione si riferisce generalmente ad assorbenti per eliminare il solfuro di idrogeno da miscele di gas caldi che lo contengono e più particolarmente ad assorbenti a base di ossido metallico per eliminare il solfuro di idrogeno da un flusso di gas caldi prodotti nella gasificazione del carbone. Il governo degli Stati Uniti ha dei diritti sulla presente invenzione per la relazione da datore di lavoro a dipendente tra il Department of Energy degli Stati Uniti e l'inventore.

Uno degli approcci più promettenti alla produzione di energia elettrica dal carbone è il ciclo combinato di gasificazione integrata poiché può prov-

vedere sistemi economicamente ed ambientalmente validi che operano con efficienza termica migliorata. Tuttavia, quando si gasifica il carbone, lo zolfo, che è presente nella maggior parte dei carboni, viene trasformato in gas solforati inquinanti, ed in particolare in solfuro di idrogeno. Questo gas è fortemente tossico, e la sua emissione non è accettabile dal punto di vista ambientale. Inoltre, è necessario proteggere le turbine e le attrezzature relative dalla sua azione corrosiva. E' quindi essenziale l'eliminazione del solfuro di idrogeno dal gas ottenuto dal processo di gasificazione del carbone.

L'eliminazione del solfuro di idrogeno con i procedimenti a bassa temperatura precedentemente noti, come il lavaggio, non è pratica, poiché la bassa temperatura comporta una grave penalizzazione termica. Per il ciclo combinato di gasificazione integrata, la desolforazione deve venire realizzata ad alta temperatura, tipicamente oltre i 1.000°F e, in qualche caso, ad alta pressione. Un procedimento preferito per l'eliminazione del solfuro di idrogeno è il contatto del flusso di gas con un assorbente in grado di sopportare molti cicli di solforazione e rigenerazione con mezzi ossidanti. Ciò richiede un assorbente che sia attivo ad alte temperature in pre-

senza di gas riducenti come idrogeno e monossido di carbonio e che sia meccanicamente e chimicamente durevole per un tempo prolungato.

Vari ossidi metallici e composti relativi sono stati provati nel passato come assorbenti per l'eliminazione del solfuro di idrogeno da gas di gasificazione del carbone. In particolare sono stati usati ossidi come ossido di ferro, ossido di rame ed ossido di zinco, insieme ad altri assorbenti a base di zinco, compresa ferrite di zinco e titanato di zinco. Mentre questi materiali mostrano tipicamente una elevata reattività iniziale con solfuro di idrogeno in campi di temperatura che interessano, essi presentano una continua diminuzione di reattività ed un deterioramento meccanico dei granuli di assorbente dovuto alla frantumazione durante cicli ripetuti di assorbimento e rigenerazione, che ne rendono indesiderabile l'impiego in procedimento pratico. Sono quindi necessari dei pellet assorbenti durevoli che mostrino un prolungato periodo di alta reattività con il solfuro di idrogeno insieme a resistenza alla frantumazione durante i ripetuti cicli operativi di solforazione e rigenerazione.

Sommario dell'invenzione

La presente invenzione si riferisce a pellet di

assorbente durevoli per l'assorbimento di solfuro di idrogeno, comprendenti una miscela di un ossido assorbente con una quantità efficace come stabilizzatore di un ossido refrattario inerte in una matrice silicica porosa, fissati tra di loro con uno o più leganti adatti. I pellet vengono formati in condizioni tali che una reazione chimica dell'ossido assorbente con il componente di ossido inerte viene evitata, mantenendo così una elevata reattività dell'ossido assorbente con il solfuro di idrogeno. Le migliorate stabilità chimica e meccanica dei pellet sono ritenute attribuibili all'effetto stabilizzante dell'ossido inerte, combinato con un contatto più efficace con il flusso di gas, permesso dal componente silicico poroso. Ciò provvede una elevata area superficiale ed un gran numero di percorsi per il passaggio del flusso di gas. I pellet possono comprendere ossido di zinco come assorbente reattivo e ossido di titanio come ossido inerte diluente.

Le prove hanno dimostrato che pellet prodotti secondo l'invenzione mantengono un elevato grado di stabilità di reattività durante continui cicli di solforazione e rigenerazione, e non presentano la frantumazione, fessurazione o altri cambiamenti delle caratteristiche fisiche.

E' quindi uno scopo della presente invenzione il provvedere pellet assorbenti a base di ossido che presentano una elevata reattività verso il solfuro di idrogeno per un periodo prolungato di cicli di solforazione e rigenerazione.

Un altro scopo consiste nel provvedere pellet a base di ossido di zinco durevoli e resistenti alla degradazione meccanica dovuta a ripetuti cicli di lavoro.

Ancora un altro scopo consiste nel provvedere pellet assorbenti a base di ossido di zinco con una elevata area superficiale ed un alto grado di porosità interna.

Un ulteriore scopo consiste nel provvedere un procedimento per la fabbricazione di tali pellet.

Altri scopi e vantaggi dell'invenzione saranno resi evidenti dalla descrizione dettagliata seguente e dalle rivendicazioni allegate.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

Il componente di ossido assorbente dei pellet della presente invenzione può comprendere un ossido metallico reattivo con solfuro di idrogeno in un flusso di gas ad una temperatura elevata prestabilita. Si preferisce impiegare ossido di zinco per il suo campo di temperatura utile tra 800°F e 1.200°F.

Se necessario operare a temperature più elevate, si può impiegare un ossido metallico assorbente quale ossido di manganese o ossido di rame, che possono sopportare temperature più alte. Se sono necessarie temperature più basse, si può impiegare un ossido metallico come ossido di ferro che è reattivo a temperature più basse, in sostituzione dell'ossido di zinco. L'ossido metallico reattivo viene preferibilmente fornito nella miscela di pellet ad una concentrazione tra il 30 ed il 60% in peso. Per l'ossido di zinco si preferisce una dimensione delle particelle di meno di 45 micron.

L'ossido refrattario inerte comprende preferibilmente ossido di titanio per la sua elevata stabilità nel campo di temperatura che interessa, quando è combinato con ossido di zinco. Oltre a servire come diluente, si ritiene che l'ossido di titanio contribuisca alla resistenza dei pellet. L'ossido di titanio può venire impiegato in una concentrazione tra 0 e 40% in peso, con le concentrazioni tra 20 e 40% essendo preferite. Per l'ossido di titanio è pure preferita una dimensione delle particelle molto piccola, tra 1 e 2 micron. Altri materiali refrattari inerti che non influiscano sulla reazione con solfuro di idrogeno possono essere impiegati in sostituzione

dell'ossido di titanio.

Nei pellet si include silicagel per impartire loro una elevata porosità ed una grande area superficiale, assicurando una reattività migliorata insieme alla resistenza alla frantumazione. Per ottenere questo risultato è importante la scelta di frazioni di silicagel di dimensione adeguata. I migliori risultati possono venire ottenuti impiegando quantità uguali di particelle di silicagel tra 40 e 50 mesh e particelle a 100 mesh per le utilizzazioni a letto fisso, in cui i pellet sono più grandi di 1 mm. Per le utilizzazioni del tipo a letto fluido, in cui i pellet hanno dimensioni inferiori a 500 micron, si possono utilizzare particelle di silicagel di dimensioni minori (< di 100 mesh). Il silicagel può essere impiegato in una concentrazione totale tra il 5 ed il 40% in peso dei pellet. Si possono anche impiegare altri materiali inerti con elevata area superficiale.

Gli ingredienti suddetti vengono combinati con un legante adatto per formare pellet molto durevoli. Leganti argillosi come bentonite, insieme a solfato di calcio per migliorare l'effetto legante, possono venire impiegati per tale scopo. Si preferisce impiegare ambedue questi materiali, ciascuno in una concentrazione tra il 2 ed il 15% in peso. Si possono

pure impiegare altri leganti argillosi. Pellet che realizzano l'invenzione possono venire preparati combinando gli ingredienti sotto forma di granuli o particelle ed aggiungendo una quantità sufficiente di acqua per far aderire i pellet tra di loro. Per questo scopo si può impiegare una attrezzatura convenzionale di miscelazione e pellettizzazione. I pellet vengono preferibilmente prodotti sotto forma di sfere con un diametro tra 0,2 e 0,5 pollici, sebbene si possano anche impiegare altre dimensioni e forme, quali la forma cilindrica. I pellet vengono quindi essiccati e calcinati ad elevata temperatura per trasformarli nella forma durevole. Si può adottare il riscaldamento prolungato in un forno a vuoto, per esempio a 150°C per 2 ore e da 100°C per 20 ore, seguito da calcinazione a 550°C per 10 ore. I pellet prodotti in queste condizioni e comprendenti gli ingredienti preferiti precedentemente indicati presentano mediamente una superficie di azoto BET di 26 m²/g, rispetto ad aree superficiali tra 1 e 4 m²/g per i pellet di titanato di zinco e di ferrite di zinco precedentemente prodotti.

L'invenzione viene ulteriormente illustrata dagli esempi seguenti.

Esempio 1

Si preparano pellet 1 assorbenti mediante miscelazione allo stato solido dei materiali seguenti in un miscelatore-pellettizzatore, seguita da aggiunta di una quantità sufficiente di acqua per la pelletizzazione.

Ossido di zinco (-325 mesh, <45 micron) in polvere	2.000 g
Ossido di titanio (1,5-2,0 micron)	982 g
Silicagel essiccante (area superficiale 700 m ² /g)	
40-50 mesh	119 g
-100 mesh	119 g
Bentonite	298 g
Solfato di calcio	149 g

I pellet vengono prodotti in forma sferica (irregolare) con un diametro tra 0,2 e 0,5 pollici.

I pellet ottenuti vengono riscaldati in un forno a vuoto a 150°C per 2 ore e quindi a 100°C per 20 ore. I pellet vengono calcinati a 550°C per 10 ore. L'area superficiale azoto BET del solido ottenuto è di 26 m²/g.

Si effettuano quindi cicli di prova di solforazione e rigenerazione impiegando questi pellet (diametro 0,2 pollici), in un reattore a letto fisso a bassa pressione (diametro 1 pollice x 3 pollici di lunghezza) a 537°C. La composizione dei gas è di 0,2%

in volume di H_2S , 12,5% di CO , 13,8% di H_2 , 19% di H_2O , 1% di CH_4 e 11% di CO_2 . La velocità di flusso totale del gas è di $964 \text{ cm}^3/\text{minuto}$, e la velocità spaziale di 2.000 h^{-1} . La pressione di entrata nel reattore è di 15 psig. Sono state tracciate le curve di sfondamento (diagrammi della concentrazione di solfuro di idrogeno all'uscita del reattore in funzione del tempo) per il solfuro di idrogeno, ed il tempo di sfondamento è stato definito come il tempo corrispondente ad ottenere 200 ppmv di solfuro di idrogeno nel gas di uscita. La rigenerazione dell'assorbente è stata effettuata tra 537°C e 704°C utilizzando aria, azoto e ossigeno. La rigenerazione totale con gas è stata effettuata in cinque condizioni differenti con concentrazioni aria:azoto:ossigeno variabili tra $6,88:282,3:0,05 \text{ cm}^3/\text{minuto}$ e $289,9:0:21,0$. La rigenerazione è stata interrotta quando la concentrazione di anidride solforosa nel gas di scarico è risultata di 50 ppmv.

I risultati di dieci cicli di prova di solforazione/rigenerazione con 2.000 ppm di H_2S sono riportati nel seguito.

<u>Ciclo di solforazione</u>	<u>Tempo di sfondamento (min)</u>
1	665
2	840

3	1.140
4	1.145
5	1.290
6	1.560
7	1.440
8	1.380
9	1.335
10	1.125

Il tempo di sfondamento definito come il tempo corrispondente a 200 ppmv di solfuro di idrogeno è aumentato in ciascuno ciclo di solforazione fino al quinto ciclo (S5) e quindi si è stabilizzato. I tempi di sfondamento dopo aver raggiunto la stabilizzazione al quinto ciclo variavano tra 20 e 25 ore. Questo indica la stabilità dell'assorbente in funzione della reattività durante cicli continui di solforazione/rigenerazione. L'analisi ottica dell'assorbente dopo la decima solforazione indica che non si è verificata frantumazione, fessurazione o altri cambiamenti nelle caratteristiche fisiche. Questo indica che, oltre alla elevata capacità, la durata dell'assorbente è eccellente. Il carico medio di rottura a compressione dell'assorbente fresco è di 7,98 libbre per pellet e 2,0 libbre per mm di pellet. Il carico medio di rottura a compressione dei pellet solforati

dopo 10 cicli di solforazione è di 14,2 libbre per pellet e 3,57 libbre per mm (66,5 libbre per pollice) del pellet.

L'assorbente è stato provato in un reattore ad alta pressione (altezza 16 pollici e diametro 2 pollici). Nella parte superiore del letto sono stati usati pellet con un diametro di circa 0,2 pollici, mentre nella parte di fondo del letto sono stati usati pellet con un diametro di 0,5 pollici. La pressione del reattore era di 150 psia (136,3 psig), la temperatura del letto di 537°C e la velocità superficiale del gas di 1 piede/secondo. La composizione del gas utilizzato nella solforazione è di 800 ppm di solfuro di idrogeno, 47,92% di azoto, 9% di vapore, 7% di biossido di carbonio, 21% di monossido di carbonio e 15% di idrogeno. La rigenerazione è stata effettuata in sei fasi. Durante la rigenerazione la temperatura di picco del letto è stata di 760°C, la pressione del reattore di 24,7 psia (10 psig), e la velocità superficiale del gas di 1 piede/secondo. Le temperature adottate nelle sei fasi sono state rispettivamente di 537°C, 579°C, 621°C, 662°C, 704°C e 760°C. La composizione del gas varia tra il 2,5% di ossigeno ed il 97,5% di azoto ed il 21% di ossigeno ed il 79% di azoto nelle sei fasi di rigenerazione.

I tempi di sfondamento per i sei cicli solforazione/rigenerazione ad alta pressione sono stati i seguenti:

<u>Ciclo di solforazione</u>	<u>Tempo di sfondamento (ore)</u>
1	4,0
2	7,0
3	7,0
4	9,5
5	10,0
6	10,0

La capacità dell'assorbente attuale è migliorata durante il ciclo di prove (dal primo ciclo di solforazione S1 al quinto ciclo S5) ed è chiaramente migliore di quella del titanato di zinco che ha una capacità accettabile per il procedimento. L'assorbente è stato esaminato dopo la prova, e non sono state osservate frantumazioni, fessurazioni o deterioramento di qualsiasi altra caratteristica fisica. Con l'assorbente di titanato di zinco si osserva una seria frantumazione dopo due cicli e mezzo. Questo indica che l'attuale assorbente con elevata capacità ed alta durata si comporta bene nell'ambiente ad alta pressione.

Dopo i sei cicli di solforazione (effettuati con rigenerazione a secco) nel reattore ad alta pres-

sione, è stata effettuata la rigenerazione in 20 cicli successivi utilizzando vapore, per valutare l'effetto del vapore sull'assorbente. La rigenerazione con vapore è stata anche effettuata in quattro cicli. Le composizioni del gas nei quattro cicli sono state da 0,5 a 7,0% di ossigeno, 50% di vapore e da 49,5 a 43% di azoto. Le temperature dei quattro cicli sono state di 1.000°F, 1.075°F, 1.150°F e 1.225°F. I risultati della rigenerazione con vapore sono i seguenti:

<u>Ciclo di solforazione</u>	<u>Tempo di sfondamento (ore)</u>
7	8,0
8	10,0
9	10,0
10	10,5
11*	8,0
12	6,0
13	6,0
14	6,0
15	6,0
16	5,0
17	5,0
18	6,0
19	5,5
20	6,5

* prelievo di un po' di assorbente per l'analisi

Dopo l'undicesima solforazione, una piccola quantità di assorbente è stata prelevata dal reattore per l'analisi chimica. La piccola diminuzione di reattività dell'assorbente tra l'undicesimo ed il dodicesimo ciclo è quindi dovuta al prelievo dell'assorbente per l'analisi. E' chiaro che non vi è un cambiamento significativo nelle curve di sfondamento della solforazione (da S7 a S20) dopo ciascuna fase di rigenerazione, indicando che il vapore non ha effetto negativo sull'assorbente. Questo indica che questo assorbente può venire utilizzato anche in presenza di vapore ed è molto stabile sia in termini di reattività che di durata fisica per i 20 cicli della prova. L'assorbente è stato esaminato dopo l'undicesima e la dodicesima solforazione (sei rigenerazioni a secco e le restanti rigenerazioni a vapore), senza osservare frantumazione, fessurazione o qualsiasi altro decadimento. L'analisi dello zolfo totale nell'assorbente dopo 11 solforazioni indica che la percentuale di zolfo nella parte alta del letto è del 9% e nella parte di fondo del letto è del 5%. Il carico di rottura per compressione dell'assorbente solforato è più alto rispetto a quello dell'assorbente fresco.

Esempio 2

Si preparano pellet assorbenti da 2 a 4 contenenti i componenti seguenti, in grammi:

<u>Reagenti</u>	<u>Assorbente 2</u>	<u>Assorbente 3</u>	<u>Assorbente 4</u>
Zno	2.000	2.000	2.000
TiO ₂	956	650	600
SiO ₂ (100-200 mesh)	300	600	600
Bentonite	300	300	300
CaSO ₄	150	150	150
Cu(NO ₃) ₂	---	--	100

Questi ossidi vengono miscelati dapprima nel miscelatore-pellettizzatore, quindi si aggiunge una quantità sufficiente di acqua per la pellettizzazione.

I pellet ottenuti vengono riscaldati in un forno a vuoto a 150°C per 16 ore. I pellet vengono calcinati a 550°C per 10 ore. L'area superficiale di azoto BET degli assorbenti ottenuti 2, 3 e 4, è rispettivamente di 37 m²/g, 66 m²/g e 60 m²/g. Il carico di rottura per compressione di questi assorbenti è rispettivamente di 2,26, 2,95 e 2,69 libbre/mm.

L'assorbente 4 è stato provato in un reattore a letto fisso a bassa pressione (2 pollici di diametro x 6 pollici di lunghezza) a 537°C. Tuttavia, questi

assorbenti (2-4) possono anche venire usati in letti fluidizzati in cui le dimensioni dei pellet sono inferiori a 500 micron. La composizione dei gas è, in percentuale volumetrica, di 0,2% di H_2S , 21% di CO , 15% di H_2 , 9% di H_2O e 7% di CO_2 . La velocità totale del flusso di gas è di 0,3 piedi/secondo (2.000 scfh/cf). La pressione di introduzione nel reattore è di 23 psig. Sono state ottenute le curve di sfondamento (diagrammi della concentrazione di solfuro di idrogeno all'uscita del reattore in funzione del tempo) per il solfuro di idrogeno, ed il tempo di sfondamento è stato definito come il tempo corrispondente a 200 ppmv di solfuro di idrogeno nel gas in uscita. La rigenerazione dell'assorbente è stata effettuata tra 537°C e 645°C utilizzando vapore, azoto ed ossigeno. La velocità di flusso totale del gas è stata tra 0,13 e 0,15 piedi/secondo (900 scfh/cf). La rigenerazione è stata effettuata in tre fasi differenti con concentrazioni di vapore:azoto:ossigeno variabili da 50:49:1% a 50:46,5:3,5%. La rigenerazione è stata interrotta quando la concentrazione di anidride solforosa nel gas in uscita era di 50 ppmv.

I risultati dei sei cicli di prova di solforazione/rigenerazione con 2.000 ppm di solfuro di idrogeno sono stati i seguenti:

<u>Ciclo di solforazione</u>	<u>Tempo di sfondamento (ore)</u>
------------------------------	-----------------------------------

1	19,0
2	24,0
3	19,0
4	19,0
5	20,0
6	19,0

Il tempo di sfondamento, definito come il tempo corrispondente a 200 ppmv di solfuro di idrogeno, è aumentato nel secondo ciclo di solforazione ma è diminuito nel terzo ciclo di solforazione e si è stabilizzato. I tempi di sfondamento dopo la stabilizzazione al terzo ciclo sono stati di circa 19 ore. La concentrazione iniziale allo scarico di solfuro di idrogeno è rimasta a 0 fino a circa 13 ore di funzionamento. Questo indica che il presente assorbente ha una eccellente efficienza di solforazione e può anche essere adatto per applicazioni del tipo di celle a combustibile.

Gli esempi suddetti sono semplicemente illustrativi e non intendono limitare lo scopo dell'invenzione, che è limitato soltanto come indicato nelle rivendicazioni allegate.

RIVENDICAZIONI

1. Pellet assorbenti per l'eliminazione del solfuro di idrogeno da un gas di processo ad elevata temperatura, comprendenti un ossido metallico, un ossido metallico inerte, silice ed un legante, caratterizzato da una miscela pellettizzata di ossido di metallo reattivo con il solfuro di idrogeno, ossido di metallo inerte come diluente, silice ad elevata area superficiale ed il legante, che vengono lavorati in modo da ottenere pellet durevoli e porosi dotati di un alto grado di stabilità e reattività durante cicli continui di solforazione/rigenerazione.

2. Pellet secondo la rivendicazione 1, in cui detto ossido metallico reattivo è ossido di zinco.

3. Pellet secondo la rivendicazione 2, in cui detto ossido di metallo inerte diluente è ossido di titanio.

4. Pellet secondo la rivendicazione 3, in cui detta silice ad elevata area superficiale è silica-gel.

5. Pellet secondo la rivendicazione 4, in cui detto legante comprende una argilla silicica.

6. Pellet secondo la rivendicazione 5, in cui detto legante comprende bentonite e solfato di calcio.

7. Pellet assorbenti durevoli per eliminare il solfuro di idrogeno da un flusso di gas ad elevata temperatura, comprendenti una miscela dei seguenti componenti, in peso percento:

ossido di zinco	da 30 a 60
ossido di titanio	da 20 a 40
silicagel	da 5 a 40
bentonite	da 2 a 15
solfato di calcio	da 2 a 15

detta miscela essendo stata umidificata, compressa per formare pellet, essiccata e calcinata ad elevata temperatura.

8. Pellet secondo la rivendicazione 7, in cui detto silicagel ha un'area superficiale di almeno 700 m²/g.

9. Pellet secondo la rivendicazione 8, in cui detto silicagel comprende particelle aventi dimensioni tra 40 e 50 mesh e di 100 mesh.

10. Pellet secondo la rivendicazione 8, in cui detti pellet vengono calcinati ad una temperatura di 550°C.

11. Procedimento per l'eliminazione del solfuro di idrogeno da un flusso di gas di processo ad elevata temperatura, che comprende il realizzare ripetuti cicli di contatto tra detto flusso ed un letto di

pellet durevoli comprendenti ossido di zinco, ossido di titanio, silice, ed un legante, fino a quando detti pellet hanno assorbito solfuro di idrogeno in una quantità prestabilita, e sottoponendo il letto risultante contenente zolfo a rigenerazione per reazione con una atmosfera ossidante ad elevata temperatura.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui detta temperatura elevata alla quale detto flusso di gas contenente detto solfuro di idrogeno viene portato a contatto con detto letto di pellet è tra 800°F e 1.200°F.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 12, in cui detto flusso di gas contenente solfuro di idrogeno viene prodotto per gasificazione di carbone.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui detto letto di pellet è disposto in un reattore a bassa pressione a letto fisso, per la solforazione e la rigenerazione.

PER INCARICO

Dott. Francesco SERRA
N. Iscriz. 11.111.11
(In propria e per gli altri)

