



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Abbattimento degli inquinanti dal biogas: rimozione dei silossani mediante carboni attivi

Paola Gislon, Stefano Galli, Giulia Monteleone

Report RdS/2012/294

ABBATTIMENTO DEGLI INQUINANTI DAL BIOGAS: RIMOZIONE DEI SILOSSANI MEDIANTE CARBONI ATTIVI

Paola Gislon (ENEA), Stefano Galli (ENEA), Giulia Monteleone (ENEA)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Si ringraziano per la preziosa collaborazione la Dott.ssa Maria Carewska, Gianremo Giorgi e Saverio Santomassimo

Indice

Sommario	4
Introduzione	5
Rimozione dei silossani mediante carboni attivi	5
1.1 APPARATO SPERIMENTALE	6
1.2 CAMPIONI SOLIDI	8
1.3 PROCEDURA PER MISURE DI ADSORBIMENTO E LISTA PROVE ESEGUITE	9
1. 4 PROVE di RIPETIBILITÀ della MISURA	10
1. 5 CONFRONTO della CAPACITA' ADSORBENTE per CARBONI DIVERSI	13
1.6 CONFRONTO della CAPACITÀ ADSORBENTE IN FUNZIONE della QUANTITÀ di CARBONE	14
1.7 CONFRONTO della CAPACITA' ADSORBENTE IN FUNZIONE della CONCENTRAZIONE DI L2.....	16
1.8 PURO ADSORBIMENTO O REAZIONE CHIMICA?.....	18
1.9 VARIAZIONE della CAPACITA' DI ADSORBIMENTO CON LA MESH DEL CARBONE	19
1.10 RIGENERAZIONE DEL CARBONE.....	20
1.11 CORRELAZIONE della CAPACITA' ADSORBENTE/RISULTATI con le MISURE EDX	24
1.12 CORRELAZIONE della CAPACITA' ADSORBENTE/RISULTATI con le MISURE TGA	25
1.13 MISURE ADSORBIMENTO SU ZEOLITI E GEL DI SILICE	25
Conclusioni	26

Sommario

Il documento riporta la descrizione delle attività condotte con l'obiettivo di individuare sistemi adatti alla rimozione dei silossani dal biogas.

E' riportata la descrizione dell'apparato sperimentale e dei materiali utilizzati, della procedura sperimentale seguita e dei risultati ottenuti.

Nello specifico dopo un primo screening su diversi materiali (silica gel, zeoliti, carboni attivi) si è valutato che i carboni attivi mostrassero le migliori performances in termini di quantità di silossano rimosso, per cui tutti gli ulteriori studi sono stati condotti su un numero selezionato di carboni attivi commerciali, con diverse caratteristiche.

In particolare è stata calcolata la capacità di adsorbimento dei vari materiali (definita come massa di silossano rimossa / massa di carbone utilizzato) al variare di alcuni parametri (massa di carbone utilizzata, granulometria del carbone, concentrazione del silossano in ingresso al trattamento).

Tutte le prove sono state condotte utilizzando come gas di alimentazione azoto inquinato con un silossano, per cui ulteriori test si renderanno necessari per valutare gli effetti legati alla presenza della CO₂ e degli altri inquinanti presenti nel biogas (in particolare H₂S), che tipicamente possono competere nell'adsorbimento su carboni attivi.

Introduzione

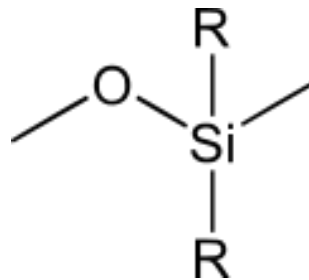
La valorizzazione energetica di biomasse e residui di lavorazioni agricole o industriali e dei rifiuti, disponibili localmente in quantitativi contenuti, può essere ottenuta attraverso la produzione di biogas, mediante digestione anaerobica (DA) delle biomasse fermentescibili; il biogas prodotto può essere immesso nella rete gas nazionale, dopo opportuna purificazione ed upgrading, oppure può essere utilizzato in sistemi di piccola taglia distribuiti sul territorio (da qualche decina di kW al MW) per generazione di elettricità e calore in cicli termici (motogeneratori, turbogeneratori, moduli ORC) o in cicli elettrochimici (celle a combustibile ad alta temperatura).

La produzione di biogas e biometano da immettere nella rete richiede lo sviluppo di sistemi di depurazione che consentano di ottenere il gas della qualità necessaria.

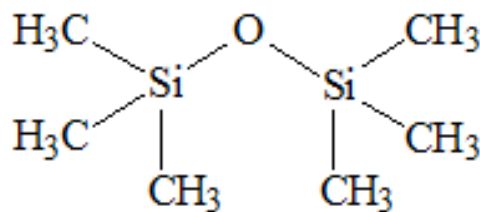
Tra i vari inquinanti presenti nel biogas i silossani (provenienti da una vastissima varietà di prodotti quali cosmetici e detersivi) sono altamente dannosi in quanto la combustione di composti di silicio (quali i silossani appunto) produrrebbe un particolato (a base di quarzo) altamente abrasivo e distruttivo per tutte le apparecchiature coinvolte nel processo di produzione dell'energia elettrica/termica.

Rimozione dei silossani mediante carboni attivi

I silossani, una classe di composti chimici nella cui struttura si ripete il gruppo funzionale R_2-SiO , dove R è un idrogeno o un gruppo alchilico o arilico, hanno struttura a catena lineare o ciclica, tutti con punto di ebollizione superiore a 100 °C.



In questo studio si è scelto di testare la capacità di alcuni carboni attivi e altri materiali solidi ad alta porosità e conseguente superficie specifica (gel di silice, zeoliti) quali abbattitori di silossani allo stato gassoso. Mentre come inquinante è stato utilizzato il solo silossano lineare ESAMETILDISILOSSANO (L2), di massa molecolare 162,38



sia perché il più volatile e quindi il più difficilmente rimovibile, sia perché l'unico che si trova commercialmente in bombole a concentrazione nota (in N_2), necessario per poter avere un riferimento certo e per la calibrazione degli strumenti. In condizioni standard si presenta come un liquido incolore, di densità $0,76 \text{ g/cm}^3$ e punto di ebollizione 101 °C.

I carboni testati come adsorbitori sono 5 carboni commerciali ad alta area superficiale. Sono stati provati anche un gel di silice commerciale e una zeolite.

1.1 APPARATO SPERIMENTALE

L'apparato sperimentale è mostrato in fig. 1.1 e schematicamente descritto in fig. 1.2



Fig. 1.1 - Foto apparato sperimentale per la misura dell'adsorbimento di L2 sulla superficie di carboni attivi. A sinistra sono visibili i mass flow controller attraverso i quali due flussi di azoto sono inviati uno a gorgogliare nel serbatoio di plexiglass di L2, il secondo a diluire la miscela N2+L2. A destra il reattore di quarzo nel forno. La valvola posta sopra il reattore permette di inviare all'ingresso del GC-MS, non mostrato nella foto, selettivamente la miscela in ingresso o in uscita al reattore.

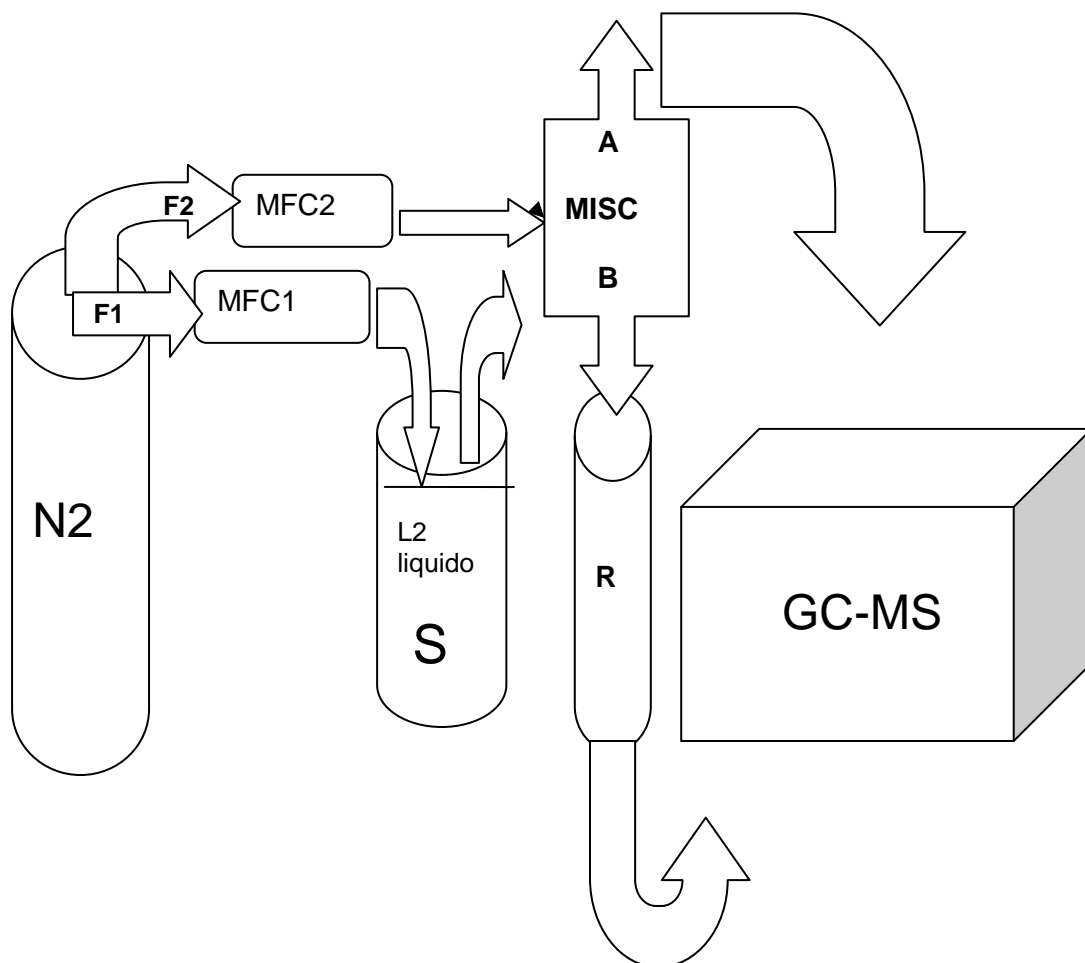


Fig. 1.2 - Schema dell'apparato sperimentale mostrato in Fig.1.1

A differenza delle prove effettuate nelle campagne sperimentali precedenti (in cui veniva usata una bombola a concentrazione di L2 certificata pari a 100 di L2 in N₂), la concentrazione di L2 in azoto delle prove attuali è stata ottenuta inviando una corrente gassosa a gorgogliare in un piccolo serbatoio a tenuta **(S)** contenente L2 liquido e facendo variare opportunamente, mediante i controllori di flusso **(MFC1 e MFC2 Bronkhorst, portata max 100 mL/min)**, il valore dei due flussi di azoto F1 e F2. Il primo è il flusso di azoto che gorgoglia nel L2 liquido contenuto nel serbatoio, il secondo (F2), è il flusso di diluizione del flusso N₂+L2 in uscita dal serbatoio. Il flusso F1 è stato fatto variare nel range 0,5-3 mL/min, mentre il flusso F2 è stato mantenuto costante a 100 mL/min, perché a tale flusso è stato calibrato lo spettrometro di massa usato per misurare la concentrazione di L2 in uscita dal reattore.

In queste condizioni la concentrazione di L2 nella camera di miscelazione MISC varia, in maniera controllata, tra 20 e 300ppm; una valvola permette di inviare tale miscela direttamente al GC-MS per misurare la concentrazione iniziale o in ingresso al reattore R.

La temperatura sia del serbatoio che del reattore è stata mantenuta durante le prove di adsorbimento a 30°C.

Il reattore **(R)** è costituito da un tubo di vetro di 6 mm di diametro, nel quale, a circa metà altezza, è stato inserito un setto di materiale inerte su cui distribuire la polvere di carbone o di zeolite di cui studiare la capacità adsorbente nei confronti del L2.

Il reattore è inserito in un forno termoregolato a PID (T<500 °C) necessario per effettuare le prove di rigenerazione dei carboni. Due termocoppie (tipo J), una di regolazione ed una di lettura, forniscono dati sulla temperatura del forno.

Il valore della concentrazione di L2 in uscita al reattore è stato misurato con uno spettrometro di massa Perkin Elmer (GC-MS CLARUS 580) calibrato con una bombola a concentrazione di L2 certificata (100ppm L2/N₂). Il GC-MS, equipaggiato con una valvola multi porta di ingresso per essere inserito in linea, preleva 100microL di gas ad intervalli di 6-8 minuti, e permette quindi una misura periodica della concentrazione di L2 in uscita dal reattore.

La concentrazione della miscela di ingresso appare controllabile anche se non perfettamente ripetibile. Le variazioni di temperatura (con conseguente variazione della tensione di vapore del L2 liquido), la variazione della quantità di L2 nel serbatoio, le variazioni di pressione nel circuito provocano piccole variazioni della concentrazione prodotta.

La quantità di L2 viene calcolata misurando la concentrazione del suo frammento di massa 147, ottenuto dalla molecola completa di L2 privata di un gruppo metilico. Lo spettro tipico delle masse in presenza di L2 è mostrato in Fig. 1.3. E' evidente nello spettro la presenza dei principali frammenti del L2, in quantità massima quello di massa 147, ma anche quelli di massa 148, 149 e 150 (ottenuti eliminando l'atomo di carbonio dalla molecola ma conservando 1, 2 o 3 atomi di idrogeno legati al Si), quello di massa 131 (ottenuto rompendo il legame con due gruppi CH₃ e un ulteriore H), quello di massa 73 (dovuto al frammento Si(CH₃)₃), quello di massa 66 (?), quello di massa 59 (Si legato ad O e ad un solo gruppo CH₃), più altri di minore intensità.

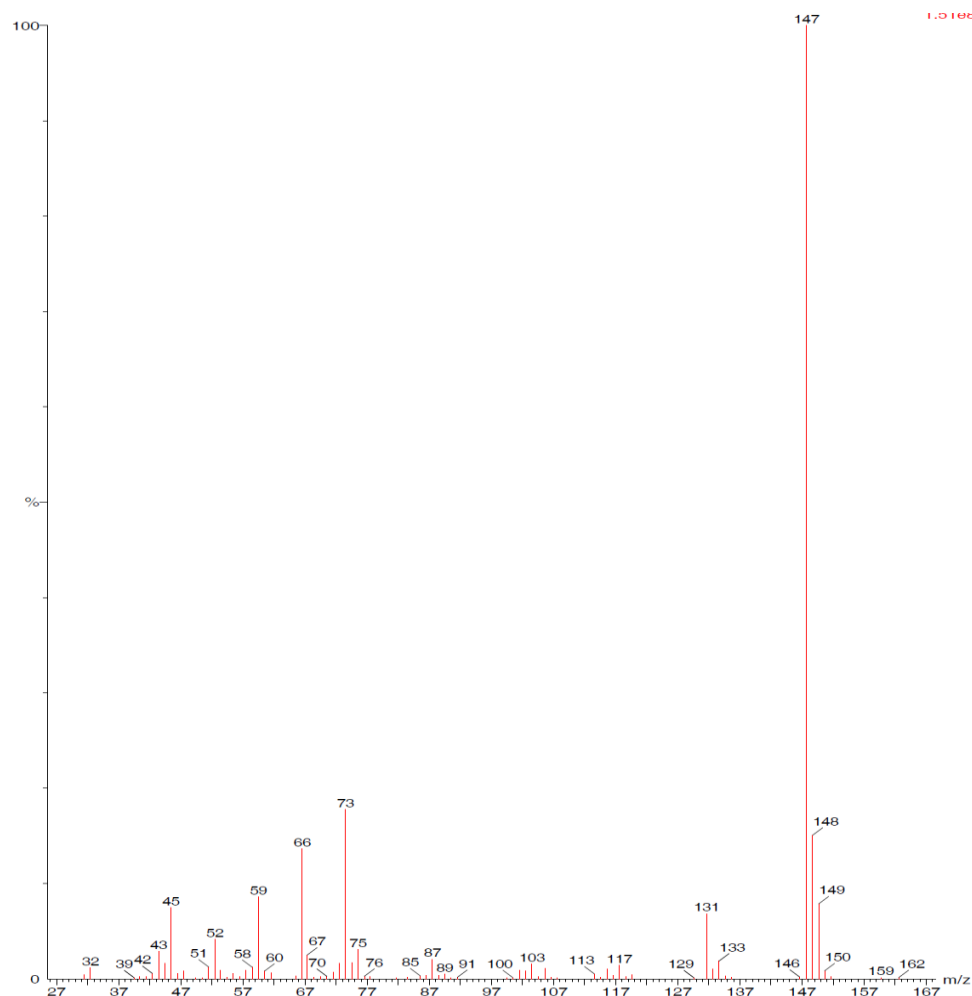


Fig. 1.3 - Spettro dei frammenti di L2 rivelati dallo spettrometro di massa

1.2 CAMPIONI SOLIDI

Sono stati studiati campioni di cinque diversi carboni commerciali in polvere, di due diverse granulometrie (mesh compresa tra 250 e 350 o tra 350 e 700 micron). I carboni differiscono sia per area superficiale, divisibile in superficie esposta in macropori e micropori, sia per il trattamento impregnante subito, che ha reso la loro superficie acida, basica o neutra (Tab. 1.1).

Tab. 1.1: Caratteristiche campioni di carbone attivo utilizzati nei test di adsorbimento

CARBONE	Impregnante	Area Superf Totale (m ² g ⁻¹)
AC1	Sali Cu Cr	978
AC2	1OH	691
AC5	1I	890
AC3	Vergine basico	923
AC7	Vergine acido	1100

I campioni sono costituiti da una massa di 150 mg o di 300 mg di polvere, pesati prima della prova. Oltre ai carboni sono state provate anche polveri di gel di silice e zeoliti. In Tab 1.1 si riporta l’elenco dei campioni, l’impregnante e la loro area superficiale totale, costituita da macro e micropori.

1.3 PROCEDURA PER MISURE DI ADSORBIMENTO E LISTA PROVE ESEGUITE

Le misure di adsorbimento di L2 da parte di carboni di diversa area superficiale, sono state condotte e rielaborate nel seguente modo:

1. Si prepara la miscela di prova inviando la portata F1(L2/N2) e F2(N2) in by-pass al campione da provare. Quando la concentrazione di tale corrente è sufficientemente stabile la valvola a tre vie è posta per l'invio della corrente sul letto adsorbente. Si assume $t=0$ al primo punto che dà 0 ppm; questo introduce un'indeterminazione di 8 minuti (tempo richiesto dall'analisi) nella determinazione del tempo di rottura dalle curve di breakthrough. Una curva tipica è mostrata in Fig. 1.4. La prova si è considerata conclusa quando la concentrazione di L2 si riporta su un valore costante, vicino a quella iniziale (prima dell'immissione sul letto adsorbente). C'è da notare che il valore è quasi sempre inferiore a quello iniziale, probabilmente dovuto alla variazione di pressione provocata dal letto adsorbente.

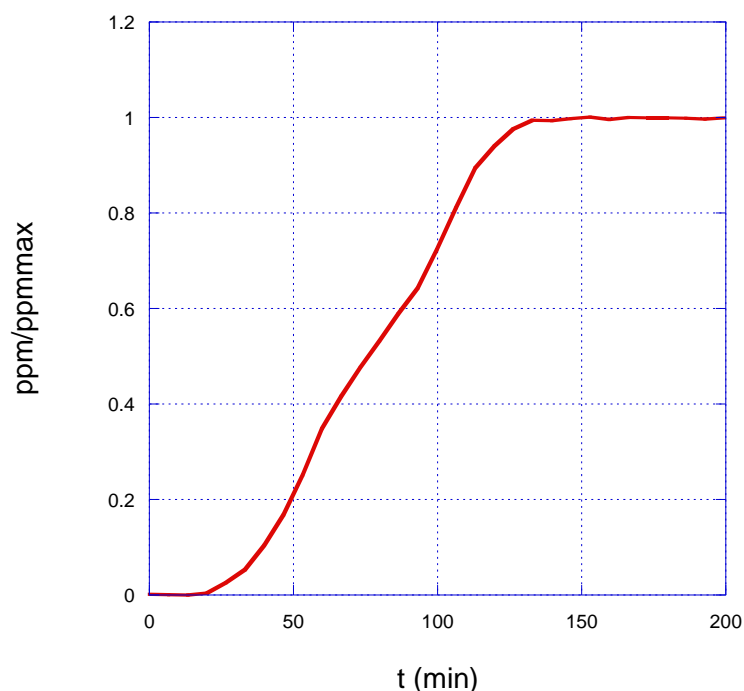


Fig. 1.4 - Tipica curva di breakthrough

2. Si calcola la quantità (in g) di L2 che sarebbe passata in assenza di carbone, assumendo come concentrazione nel flusso quella del plateau dopo la rottura (leggermente diversa da quella iniziale per la caduta di pressione attraverso il setto)
La densità di L2 (in g/L) si trova da:

$$\text{moli di azoto} = (1,1308 \text{ g/L}) / (14 \text{ g/mole}) = 0,08077 \text{ moli/L}$$

$$\text{densità L2} = \text{ppm} * 0,08077 \text{ moli/L} * 162 \text{ g/mole} = 13,085 \text{ g/L} * \text{ppm}$$
3. Si integra numericamente la curva ppm rivelati vs. tempo e si calcola la quantità di L2 passata nell'intervallo di tempo fino al raggiungimento del plateau
4. Si determina il tempo di rottura t_R per ciascun campione come il tempo a cui la concentrazione risulta uguale a 5ppm (+/- 8 minuti)
5. La quantità di L2 adsorbito (in grammi) è data dalla quantità L2 che sarebbe passato in assenza di carbone (punto 2) meno la quantità di L2 passato (calcolato al punto 3)
6. Si calcola la capacità a rottura come rapporto tra la quantità di L2 adsorbito fino al tempo di rottura e la quantità di carbone (g L2 adsorbito/g campione)

7. Si calcola la quantità di L2 adsorbito per ogni prova, come differenza tra L2 fluito e L2 passato attraverso il carbone, da confrontare con i risultati delle misure TGA.

In Tab. 1.2 è riportato l'elenco delle prove effettuate e i risultati.

MIS.	CAMPIONE	Massa iniziale (mg)	Concentrazione iniziale assunta	t _{rottura} (min) (+/-8min)	L2 adsorbito (mg)	Capacità a rottura (mg/g carbone)
1	AC1_1	150	170	28	13,4	40
2	AC3_1	150	200	25	13,37	43
3	AC7_1	150				
4	AC7_2	150	300	40	26	100
5	AC2_1	150	230	<8	14	6,7
6	AC5_1	150	240	30	14	60
7	AC3_2	150	207	33	14,4	60
8	AC7_3	150	170	45	14,2	69
9	AC3_3	310	190	80	28,9	65
10	GEL SILICE	299				
11	AC2_2	330	150	29	12,5	6,1
12	AC1_2	150	130	22	10,2	25,3
13	AC5_2	302	138	60	16	37
14	GEL SILICE CE					
15	AC7_4	302	170	90	31	66
16	MS13X	153				
17	AC5_3	300	120	71	15,7	14,2
18	ZEOLITE					
19	AC3_4	300	183	64	28,6	54
20	AC1_3	300	156	76,5	26	52
21	AC7_5	300	232	48	31	50
22	AC7_6	300	306	24,2	31	32
23	AC7_7	300	25,5	532	21	15
24	AC7_8	300	75	156	25,6	50
25	AC7_9 (mesh 350-700)	300	64	143	24	40
26	AC7_10	300	77	108	25,6	37
27	AC7_11	200	190	33	13,4	42,5

Tab. 1.2: Elenco test adsorbimento di L2 da carboni attivi

La misura n° 3 non è stata considerata perché si è rotto il reattore durante la misura.

1. 4 PROVE di RIPETIBILITÀ della MISURA

La ripetibilità della misura è stata verificata sul campione AC3 (misure n°2 e n° 7).

L'indeterminazione dovuta all'intervallo di acquisizione di 8 minuti pesa ovviamente molto sulla determinazione del tempo di rottura, dell'ordine dei 30 minuti e conseguentemente sulla capacità, come si può notare confrontando i risultati delle misure: si trova una capacità a rottura di 43 mg/g per il primo campione (AC3_1) e di 60mg/g per il secondo campione (AC3_2).

In fig.1.5 è mostrato il grafico della concentrazione di L2 rivelata in funzione del tempo nelle due prove; si può notare che anche la velocità di adsorbimento è risultata diversa. Identica invece per i due campioni è stata la quantità di L2 adsorbita al termine della prova, quando la concentrazione in uscita è tornata al valore della concentrazione in ingresso al reattore (fig.1.6).

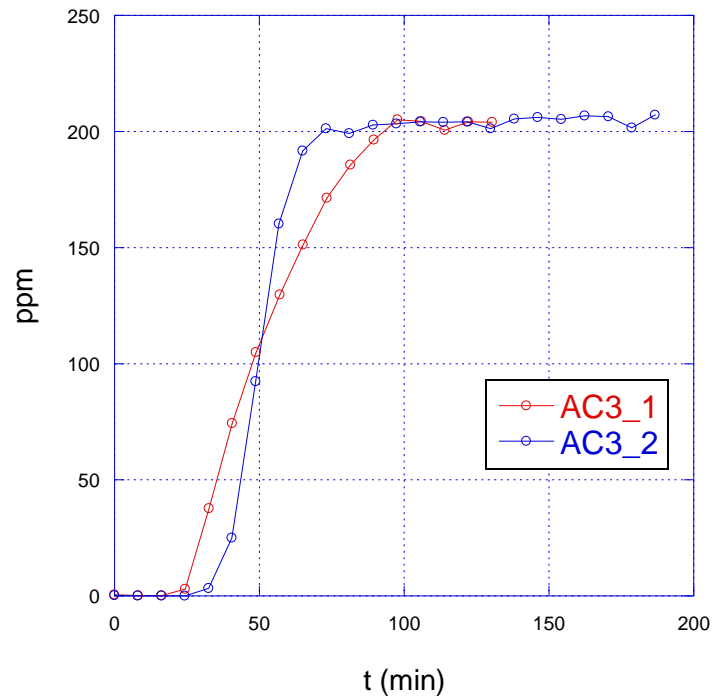


Fig. 1.5 - Prova ripetibilità misura: determinazione tempo di rottura in due prove in analoghe condizioni su 150 mg di carbone

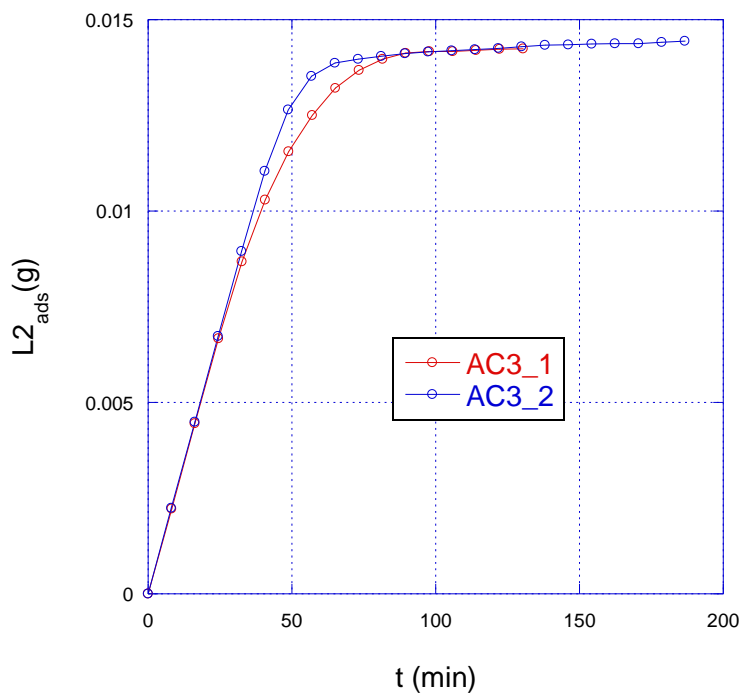


Fig. 1.6 - Prova ripetibilità misura: determinazione quantità di L2 adsorbito durante le prove

Per ridurre l'indeterminazione abbiamo agito in due direzioni:

1. ridotto l'intervallo tra successive acquisizioni da 8.15 minuti a 6.5 minuti (dalla misura n°8)
2. aumentato il tempo di rottura aumentando la massa di carbone

In fig.1.7 e 1.8 è mostrata la ripetibilità della misura sullo stesso carbone di fig. 1.5 e fig. 1.6, rispettivamente sul tempo di rottura e sulla quantità di L2 adsorbito, in queste condizioni.

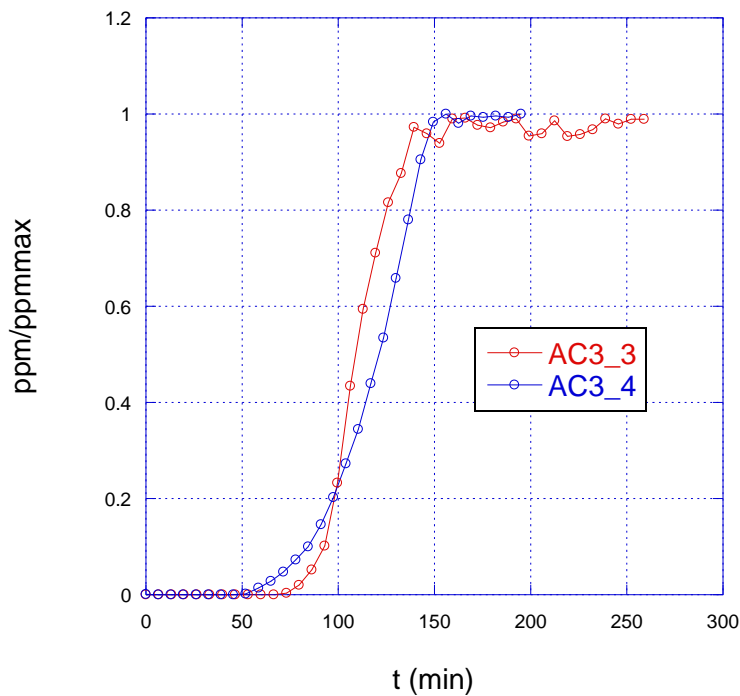


Fig. 1.7 - Prova ripetibilità misura: determinazione tempo di rottura in due prove in analoghe condizioni su 300 mg di carbone

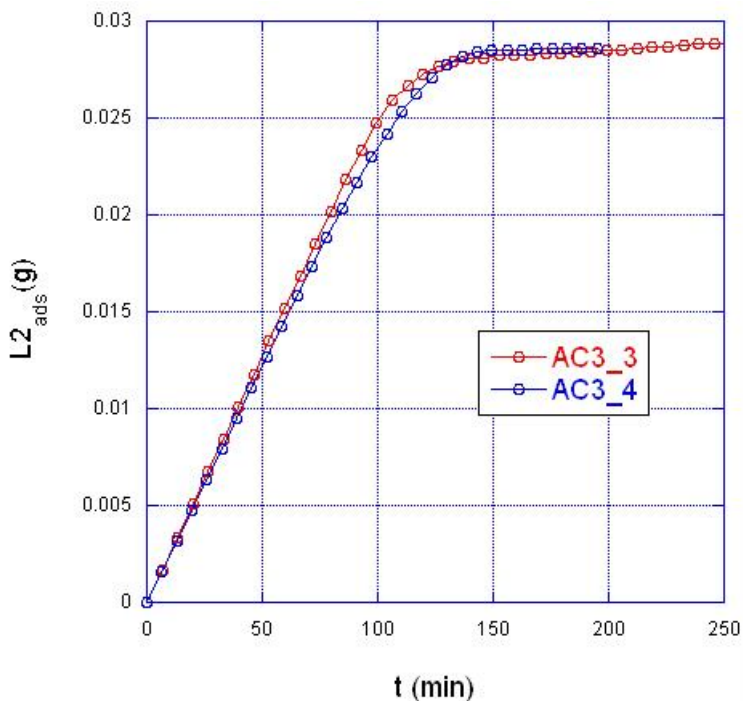


Fig. 1.8 - Prova ripetibilità misura: determinazione quantità di L2 adsorbito durante le prove

Di nuovo si può notare una indeterminazione nei tempi di rottura e di saturazione ma un'ottima ripetibilità nella quantità di L2 adsorbito.

1.5 CONFRONTO della CAPACITA' ADSORBENTE per CARBONI DIVERSI

Sono stati misurati cinque diversi campioni di carbone commerciali denominati: AC1, AC2, AC3, AC5, AC7. La capacità adsorbente è stata calcolata come quantità di L2 adsorbito (in mg) per grammo di carbone quando il carbone lascia filtrare 5 ppm di L2.

In fig. 1.9 sono riportate le curve di concentrazione di L2 in uscita dal reattore, normalizzata alla concentrazione in ingresso, in funzione del tempo (curve di breakthrough) per i cinque diversi campioni di massa 150 mg (prove n° 1, 2, 5, 6, 8 in tab. 1.2), mentre in fig.1.10 le stesse curve per i campioni di massa 300 mg.

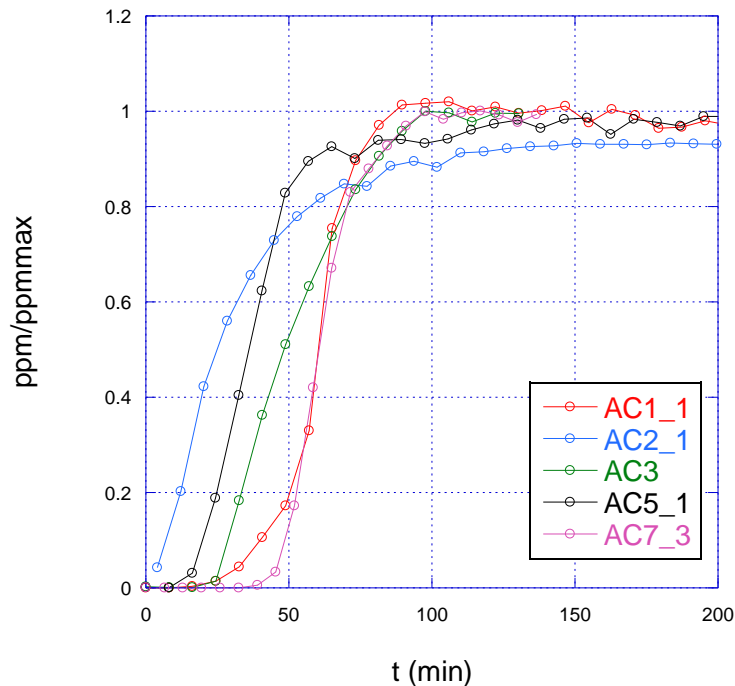


Fig. 1.9 - Curve di breakthrough dei campioni di carbone di massa 150 mg

Dai grafici in Fig. 1.9 e 1.10 si nota che, anche con il limite nella determinazione della capacità discusso nel paragrafo 1, il carbone che rompe prima è il AC2 in entrambi i set di prove, seguono in ordine il AC5 e il AC1; quelli che si sono comportati meglio sono il AC3 e ancora meglio il AC7.

Si può notare facilmente da un confronto con la Tab. 11 come i carboni più performanti da un punto di vista di capacità di adsorbire L2 siano quelli a più elevata superficie specifica totale. Tale osservazione, supportata anche dalla circostanza che i carboni migliori adsorbenti siano entrambi vergini, uno acido e uno basico, porta a ritenere che il processo di cattura per L2 sia, a differenza di quanto notato sperimentalmente per H₂S, un processo esclusivamente fisico che non coinvolge reazioni chimiche.

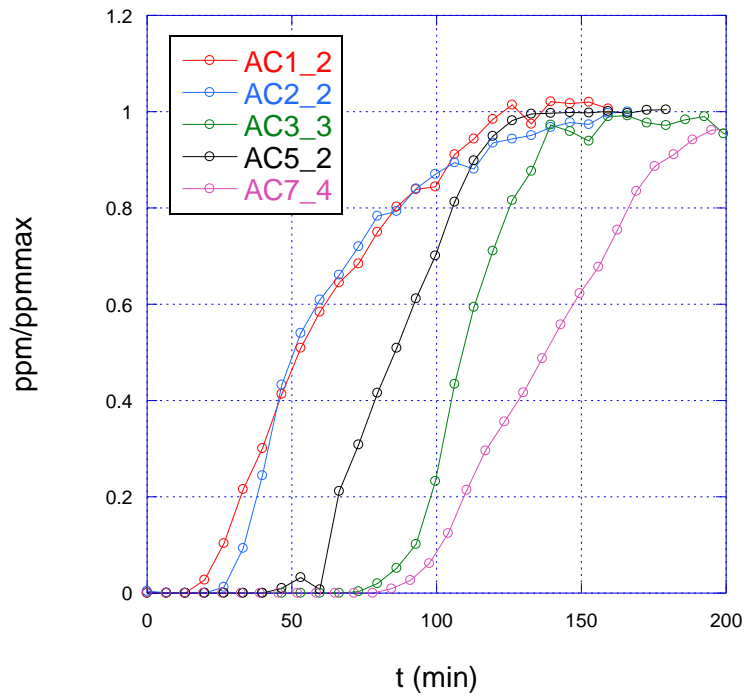


Fig. 1.10 - Curve di brea1through dei campioni di carbone di massa 300 mg

1.6 CONFRONTO della CAPACITÀ ADSORBENTE IN FUNZIONE della QUANTITÀ di CARBONE

Se confrontiamo la quantità di L2 adsorbita per grammo di carbone (capacità adsorbente) dello stesso carbone in due prove differenti, la seconda con quantità doppia di carbone della prima (prove n°8 e 15) notiamo che la velocità con cui lo L2 è adsorbito è differente (fig. 1.11)

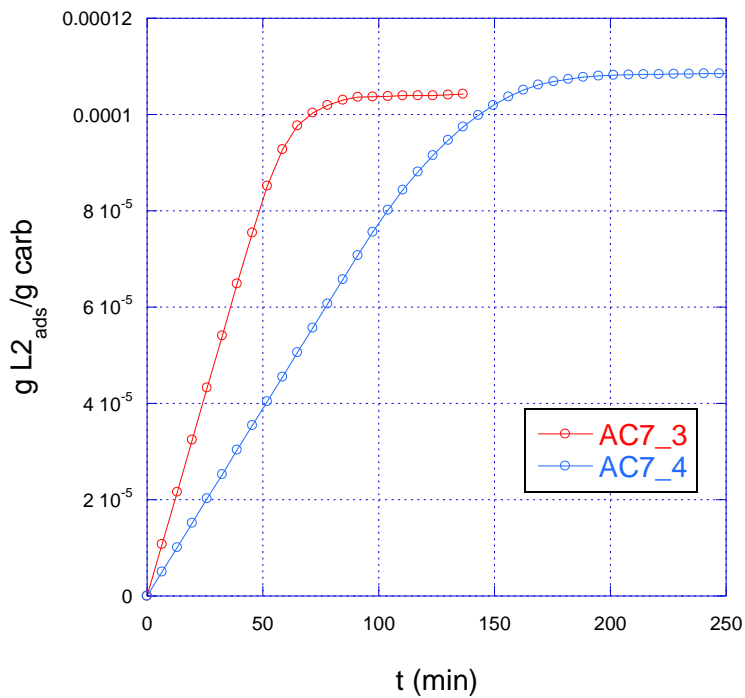


Fig. 1.11 - Quantità di L2 adsorbita (in grammi) per grammo di carbone per due campioni di carbone AC7 di massa 150 mg (AC7-3) e 300 mg (AC7-4)

Se si grafica invece la quantità totale di L2 adsorbito le curve del campione AC7-3 e AC7-4 coincidono nella velocità di adsorbimento, ma non ovviamente nella quantità totale di L2 adsorbito, doppia per il campione di massa doppia (fig. 1.12).

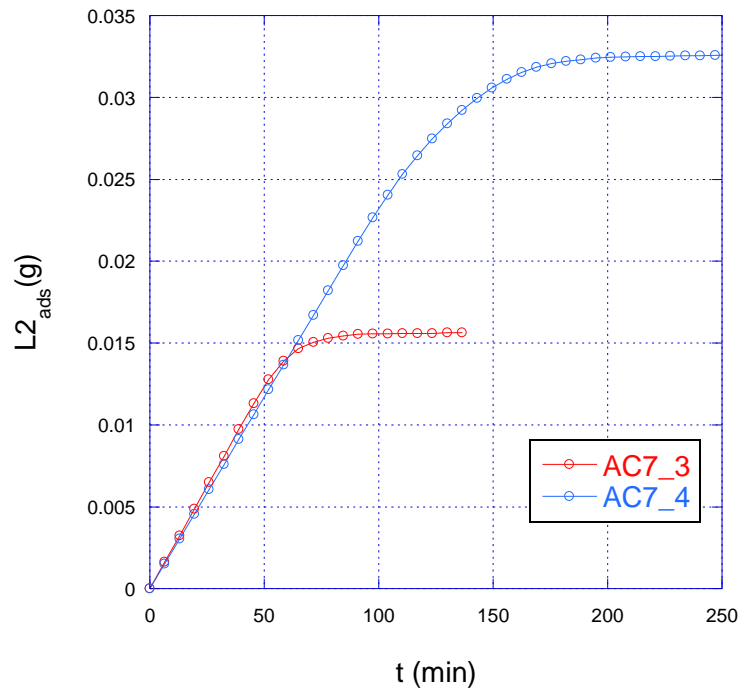


Fig. 1.12 - Quantità di L2 adsorbita (in grammi) per due campioni di carbone AC7 di massa 150 mg (AC7-3) e 300 mg (AC7-4)

Che campioni di massa diversa presentino la stessa velocità di adsorbimento è evidente anche per il carbone AC3 (fig. 1.13)

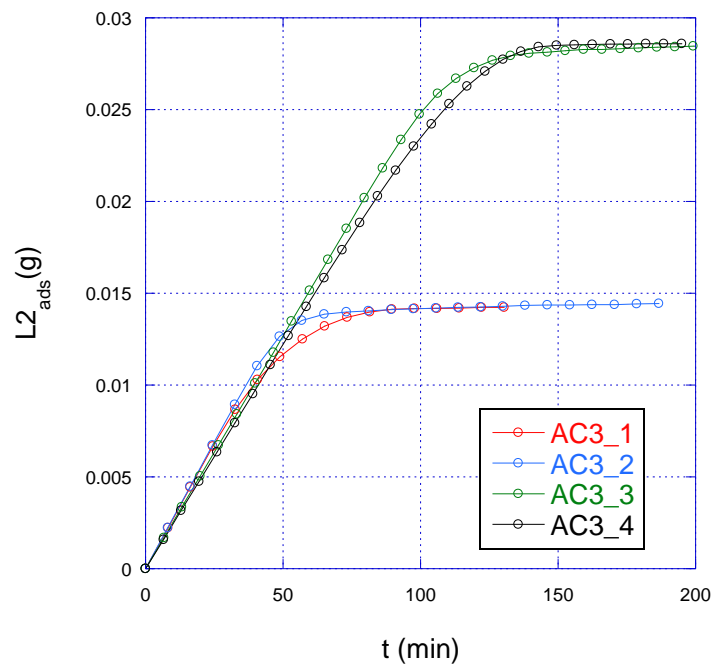


Fig.1.13 - Quantità di L2 adsorbita (in grammi) per quattro campioni di carbone AC3, due di massa 150 mg (AC3-1 e AC3-2) e due di massa 300 mg (AC3-3 e AC3-4)

Questo comportamento è un chiaro indice del fatto che il campione non agisce tutto contemporaneamente come adsorbitore, ma l'adsorbimento avviene con un fronte che si propaga attraverso il campione a velocità costante; man mano che il fronte avanza il campione si satura e non contribuisce più all'adsorbimento.

Inoltre l'aumento della quantità di carbone non cambia la capacità a rottura, segno che il processo di adsorbimento si ha sulla superficie di tutta la polvere, non solo sullo strato affacciato al flusso di gas.

1.7 CONFRONTO della CAPACITA' ADSORBENTE IN FUNZIONE della CONCENTRAZIONE DI L2

Se analizziamo il grafico in cui sono confrontate le quantità di L2 adsorbito da due campioni dello stesso carbone, entrambi di 150mg, in presenza di un flusso di azoto con due diverse concentrazioni di L2 (prove n° 4 e n°8) , notiamo che la quantità adsorbita dal campione AC7-2, decisamente più alta del campione AC7-3, è dovuta alla maggior concentrazione di L2 in azoto di quella prova, a fronte di un tempo di saturazione simile (fig.1.14).

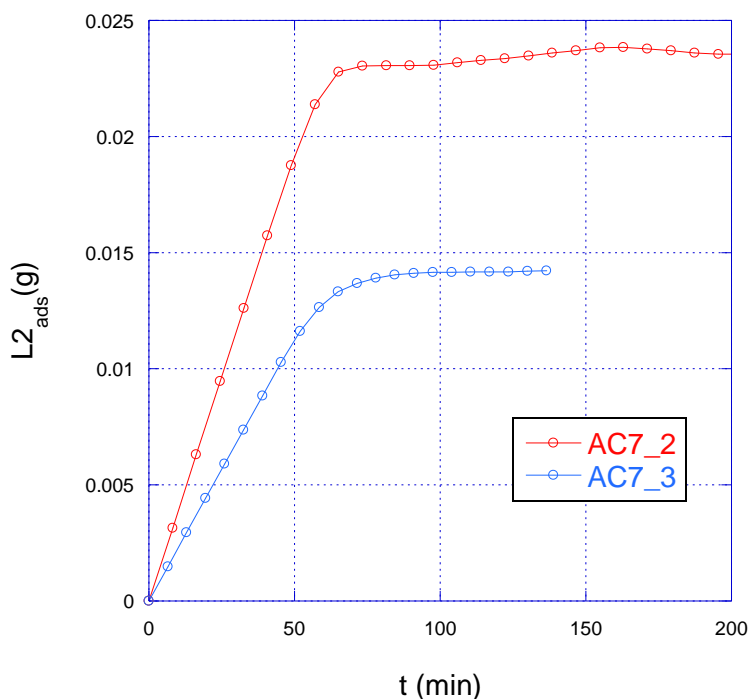


Fig.1.14 – Quantità di L2 adsorbita (in grammi) per due campioni di carbone AC7 di massa 300 mg per due diverse concentrazioni di L2 in N2, maggiore per il campione AC7-2 (207 ppm) che per il campione AC7-3 (170 ppm)

Lo stesso comportamento, velocità di adsorbimento più alta e maggiore quantità di L2 adsorbito in presenza di una più alta concentrazione di L2 nel gas, si può osservare anche nelle due prove su 150 mg di carbone AC1 (prove n° 1 e n° 12), mostrate in Fig. 1.15.

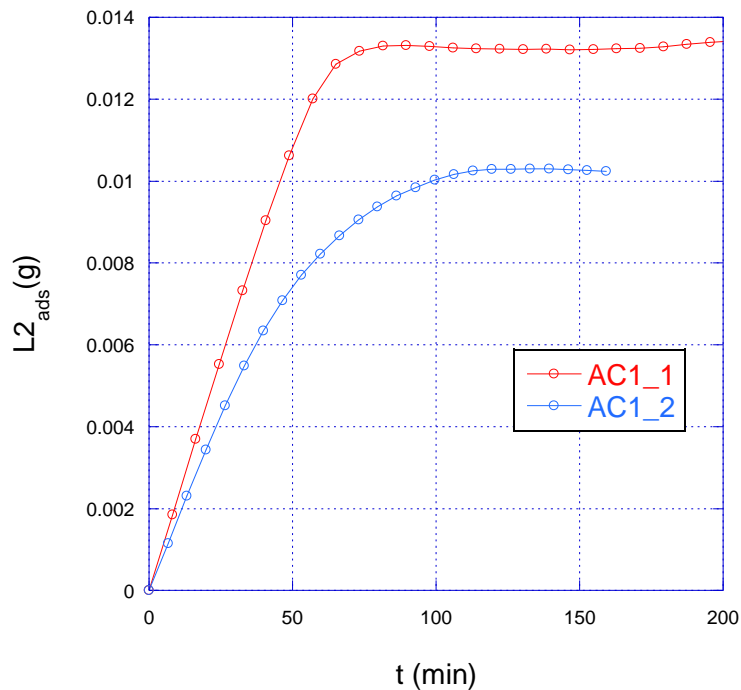


Fig. 1.15 - Quantità di L2 adsorbita (in grammi) per due campioni di carbone AC1 di massa 150 mg per due diverse concentrazioni di L2 in N2, maggiore per il campione AC1-1 (170 ppm) che per il campione AC1-2 (200 ppm)

Per il carbone AC5, pur non avendo due prove su 150mg a diverse concentrazioni di L2, possiamo dedurre lo stesso comportamento, cioè che il campione che ha adsorbito più velocemente, cioè quello che ha lavorato a concentrazioni di L2 nel flusso più alte, pur avendo massa metà degli altri ha adsorbito molto più della metà di L2 (Fig. 1.16).

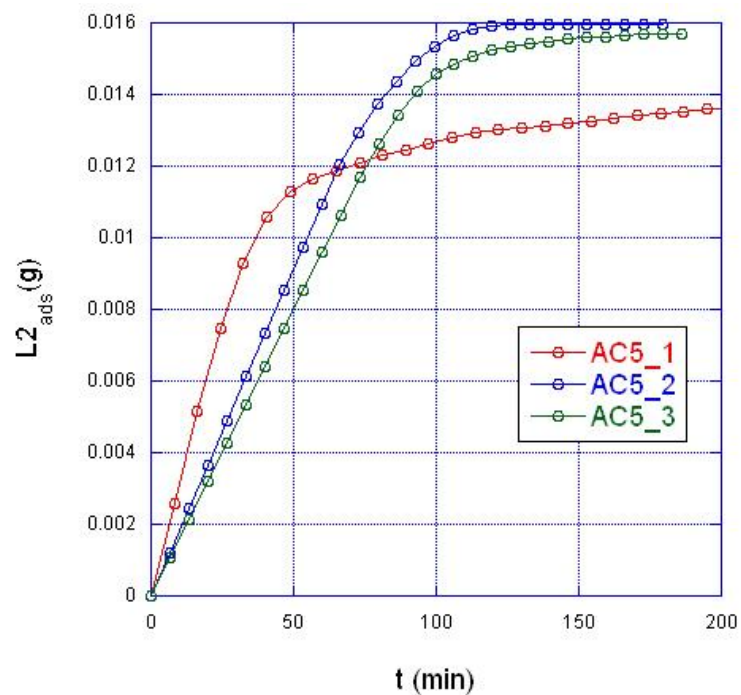


Fig.1.16 - Quantità di L2 adsorbita (in grammi) per tre campioni di carbone AC5, uno di massa 150mg (AC5-1) due di massa 300mg (AC5-2 e AC5-3) per due diverse concentrazioni di L2 in N2, maggiore per il campione AC5-1 (240ppm) che per i campioni AC5-2 (207ppm) e AC5-3 (170ppm)

E' come se una maggiore concentrazione di L2, che si traduce in una maggiore pressione parziale, da un lato, come è ovvio, favorisse la cinetica di adsorbimento e contemporaneamente permettesse di saturare pori non raggiungibili a pressioni parziali più basse.

Per verificare questa ipotesi abbiamo intrapreso uno studio sistematico su campioni di 300 mg di carbone AC7 (misure n° 15, 21 e 22).

Il risultato, in termini di quantità di L2 adsorbita nel tempo, è mostrato in Fig. 1.17: le misure effettuate su campioni di 300 mg confermano, come facilmente comprensibile, che a concentrazioni maggiori di L2 nel gas la velocità di adsorbimento è più alta, e di conseguenza si raggiunge la saturazione in tempi più brevi; confermano però anche la diminuzione della capacità al decrescere della concentrazione, comportamento non altrettanto immediato.

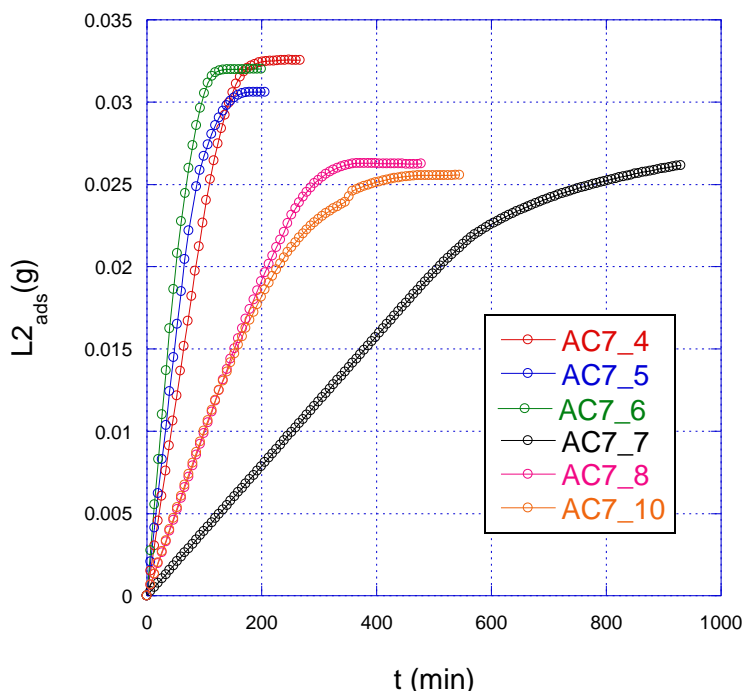


Fig.1.17 Quantità di L2 adsorbita (in grammi) per sei campioni di carbone AC7 di massa 300 mg (AC5-1) a diverse concentrazioni di L2 in N2, rispettivamente: 25,5 ppm(AC7_7), 64 ppm (AC7_10), 75 ppm (AC7_8), 170 ppm (AC7_4), 232 ppm (AC7_5), 306 ppm (AC7-6)

1.8 PURO ADSORBIMENTO O REAZIONE CHIMICA?

Se confrontiamo il valore di concentrazione di L2 nel gas in uscita al reattore con il valore di ingresso, misurato by-passando il reattore, si nota in quasi tutte le prove una leggera diminuzione. Si potrebbe pensare che tale diminuzione sia dovuta a qualche forma di reazione del L2 sulla superficie del carbone. In realtà una analoga diminuzione è stata osservata facendo fluire il gas solo attraverso il setto, senza carbone, indicando che è piuttosto da attribuire alla caduta di pressione sul setto, e quindi alla più alta pressione nel serbatoio di L2, che porta ad una minore evaporazione. Al riguardo si grafica in fig. 1.18 la curva completa della prova n° 12 sul campione AC1_2. Riteniamo quindi, a supporto delle considerazioni precedenti, che il processo sia di puro adsorbimento.

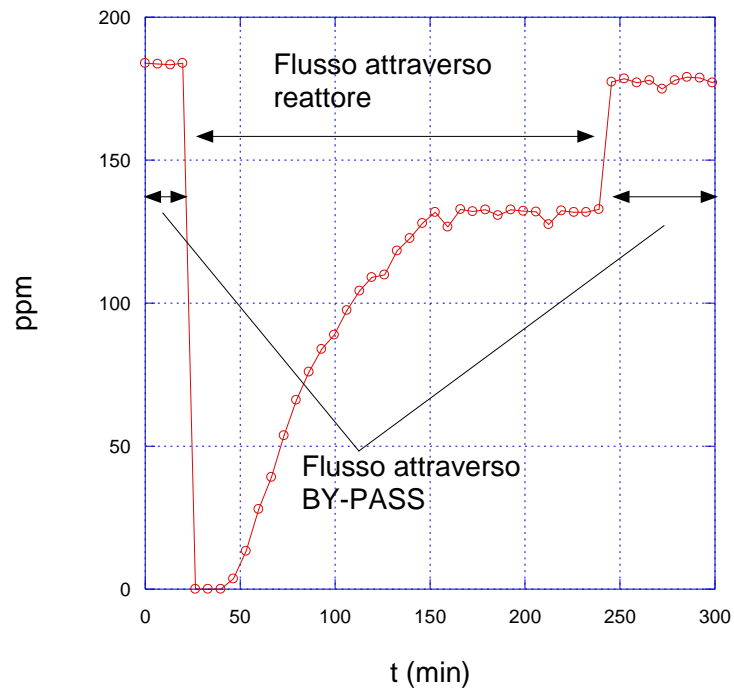


Fig. 1.18 - Concentrazione di L2 in N2 nel passaggio attraverso il reattore

1.9 VARIAZIONE della CAPACITA' DI ADSORBIMENTO CON LA MESH DEL CARBONE

Non sono state notate differenze significative nella capacità adsorbente di campioni dello stesso carbone con diverse mesh, almeno nel range di granulometria 250 micron-700 micron (Fig. 1.19).

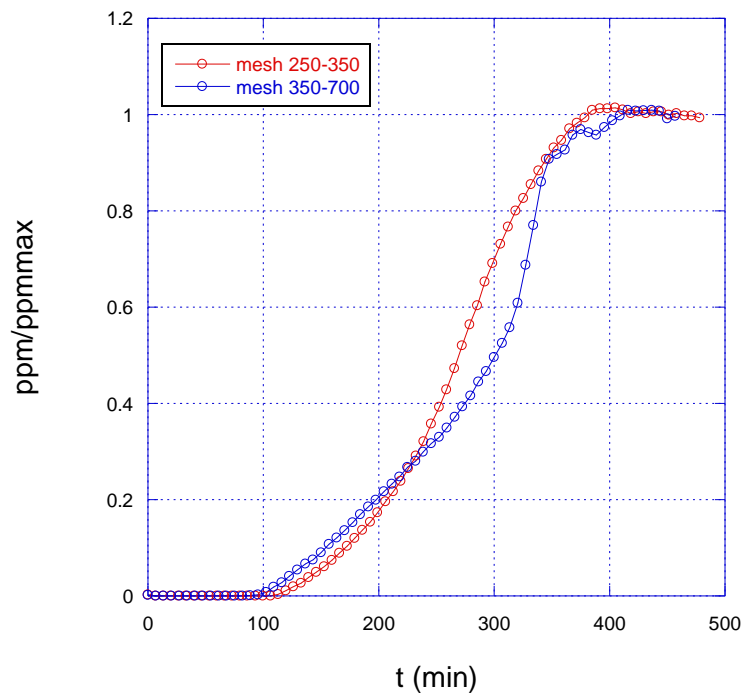


Fig. 1.19 - Curve di breakthrough di campioni dello stesso carbone a diverse mesh, m=300 mg, campione AC7_8 e AC7-9

1.10 RIGENERAZIONE DEL CARBONE

Un campione è stato fatto desorbire per verificare la capacità di rigenerazione del carbone: il campione AC7-8 è stato lasciato in temperatura in flusso di azoto di 10 mL/min, nelle condizioni descritte in Fig. 1.20, fino a completo desorbimento del L2, cioè fino a che nessuna traccia di L2 fosse rivelabile nello spettro del gas di uscita .

Il campione è stato successivamente esposto ad un flusso di L2 in azoto, nelle stesse condizioni operative delle misure di adsorbimento sui campioni vergini. La ripetibilità o variazione nella capacità di adsorbimento è stata valutata confrontando le curve di assorbimento in termini di tempo di rottura (Fig. 1.21) e quantità di L2 adsorbito per grammo di carbone (Fig. 1.22).

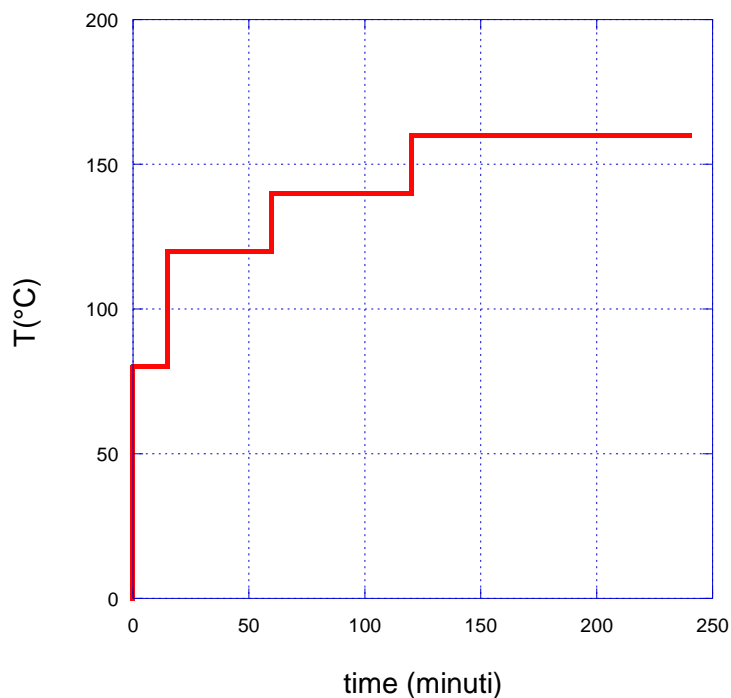


Fig.1.20 - Profilo di temperatura del primo processo di rigenerazione

Dai grafici riportati in Fig. 1.21 e 1.22 si può notare come il carbone rigenerato esibisca caratteristiche di adsorbimento inferiori, sia in termini di tempo di rottura che di capacità per grammo di carbone.

Poiché le curve di misure termo gravimetriche, eseguite successivamente alla rigenerazione descritta in Fig. 1.21 e 1.22, avevano mostrato che un desorbimento completo si aveva a temperatura superiore a 160 °C, abbiamo ipotizzato che il degrado osservato per il campione AC7 dopo la rigenerazione fosse dovuto ad un non completo desorbimento del L2 adsorbito. Abbiamo pertanto ripetuto la misura dopo aver desorbito il campione a 200 °C; un successivo step di temperatura a 300 °C non ha provocato più nessun rilevamento di L2.

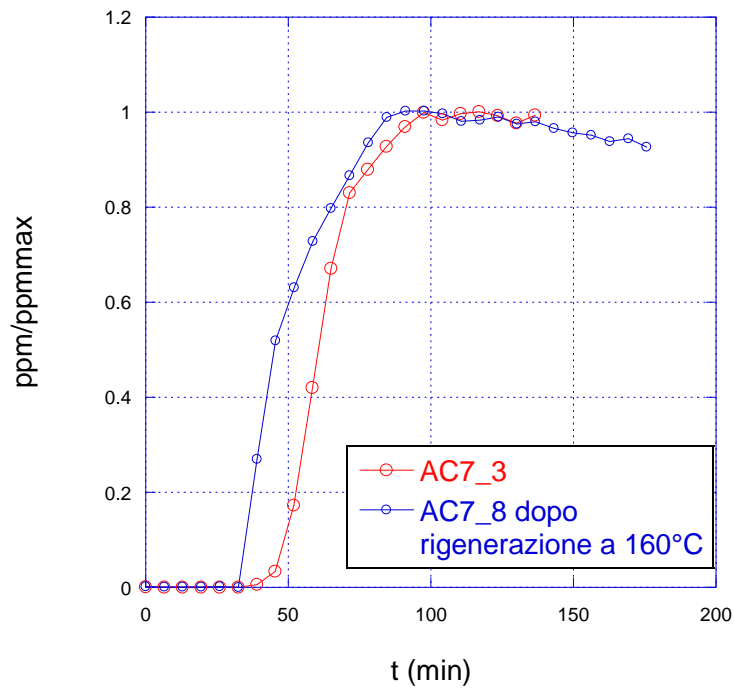


Fig. 1.21 - Confronto curve di rottura del medesimo carbone (AC7) vergine e dopo rigenerazione a 160°C

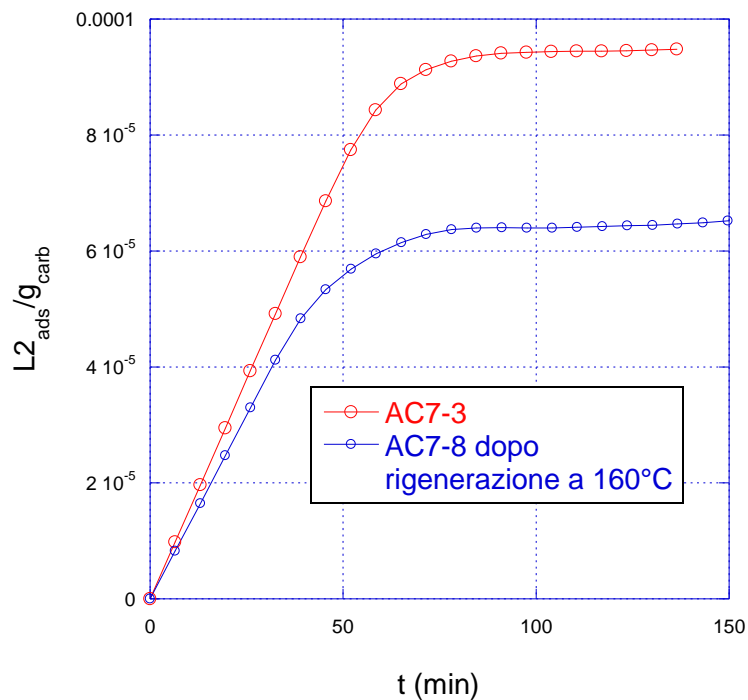


Fig.1.22 - Confronto capacità di adsorbimento del medesimo carbone (AC7) vergine e dopo rigenerazione a 160 °C

Possiamo pertanto assumere che il campione sia stato completamente “ripulito” del L2 adsorbito. Abbiamo eseguito un processo di adsorbimento sul campione rigenerato analogo a quelli eseguiti sui campioni vergini, ma anche in questo caso il campione desorbito ha mostrato capacità adsorbenti inferiori a quello vergine (Fig. 1.23 e 1.24)

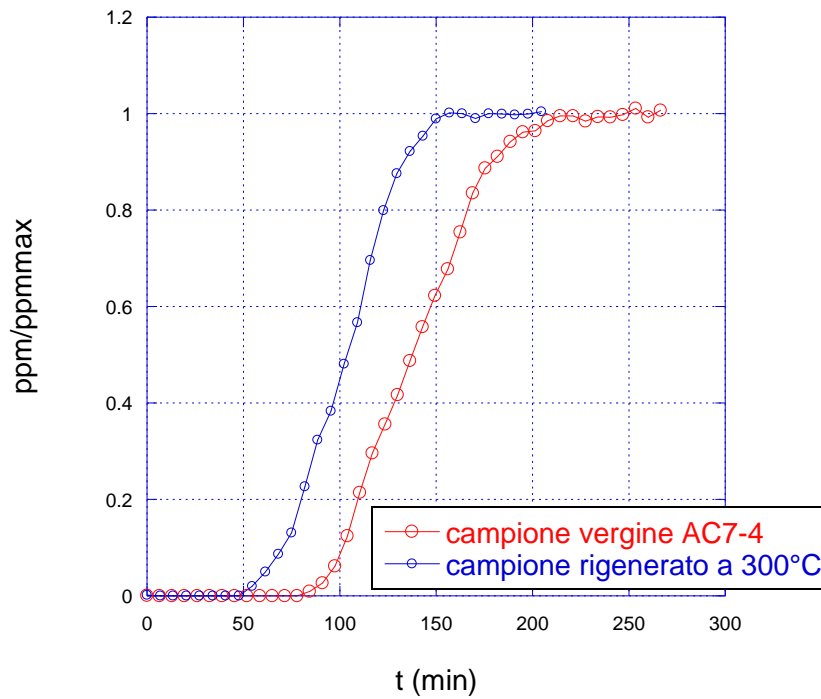


Fig 1.23 - Confronto curve di rottura del medesimo carbone (AC7) vergine e dopo rigenerazione a 300 °C

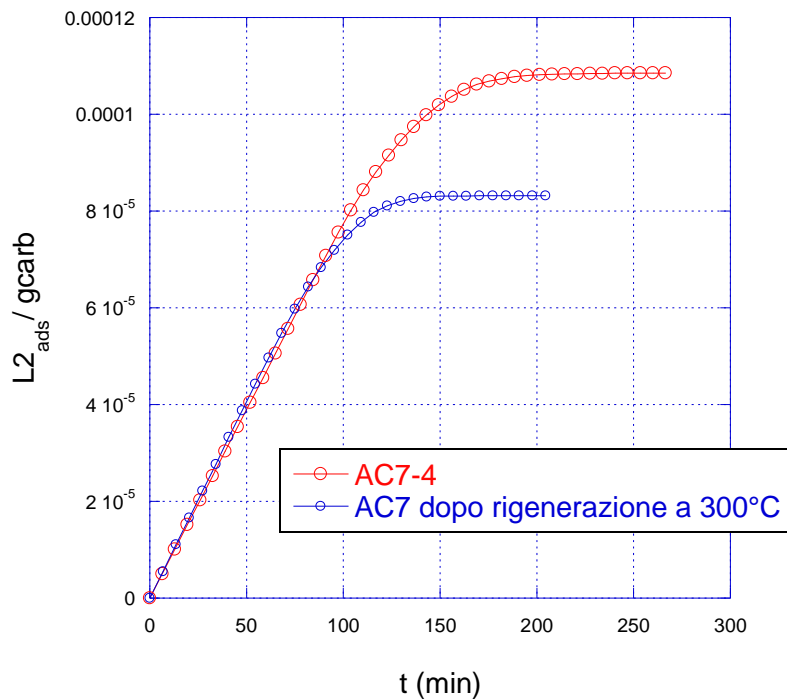


Fig. 1.24 - Confronto quantità di L2 adsorbita dal medesimo carbone (AC7) vergine e dopo rigenerazione a 160 °C

Abbiamo allora ripetuto il processo di desorbimento e il test di adsorbimento sul medesimo campione per verificare se le capacità adsorbenti del carbone continuavano a decrescere o il degrado esibiva una saturazione. Come evidenziano le curve mostrate in Fig. 1.25 e 1.26 il tempo di rottura del campione dopo la 2° rigenerazione è analogo a quello del campione rigenerato 1 sola volta, mentre la quantità di L2

adsorbito per grammo di carbone evidenzia un'ulteriore diminuzione, anche se contenuta rispetto a quella evidenziata tra il campione vergine e quello rigenerato una sola volta.

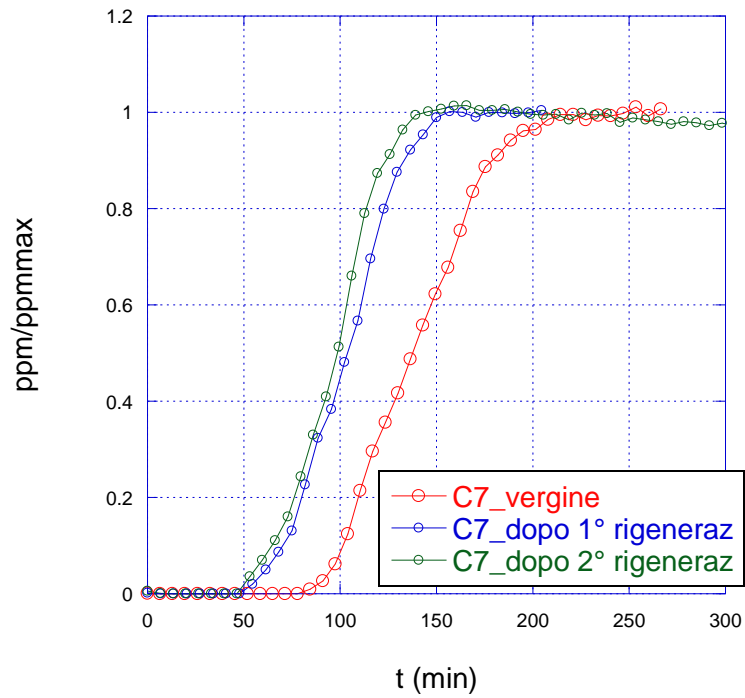


Fig. 1.25 - Confronto curve di rottura del medesimo carbone (AC7) vergine, dopo una e dopo due rigenerazioni a 300 °C

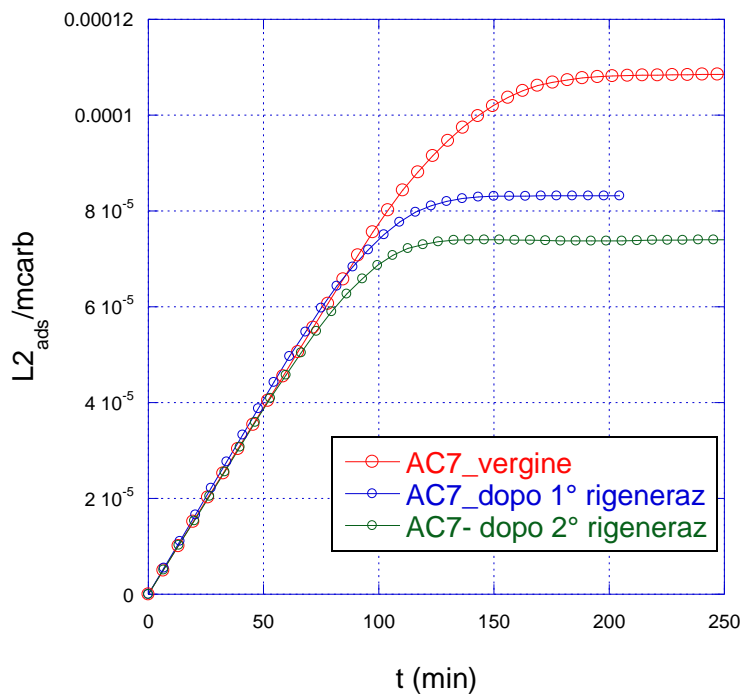


Fig. 1.26 - Confronto quantità di L2 adsorbita dal medesimo carbone (AC7) vergine, dopo una e dopo due rigenerazioni a 300 °C

1.11 CORRELAZIONE della CAPACITA' ADSORBENTE/RISULTATI con le MISURE EDX

I risultati di adsorbimento ricavati dalle curve a rottura sono coerenti con quelli sulla differenza tra la quantità di silicio prima e dopo la prova ottenuti da misure EDX, riportati in Tab.1.3

TAB 1.3: Risultati misure EDX

Carbone	Prova	Quantità di silicio dopo la prova (c/s)	Quantità di silicio prima della prova (c/s)	Differenza
AC2	RUN5	1.4869	0.53	0.95700
AC5	RUN6	2.1825	0.084	2.0985
AC1	RUN1	2.6674	0.264	2.4034
AC7-3	RUN8	3.0167	0.40	2.6167
AC3	RUN2	3.1437	0.713	2.4307
AC7-2	RUN4	3.4029	0.40	2.6167

E' evidente la correlazione tra la capacità adsorbente calcolata dalle curve a rottura e i dati EDX, ottenuti sottraendo i risultati di presenza di atomi di silicio, in count/sec, prima e dopo l'adsorbimento di L2 sul carbone (Fig.1.27).

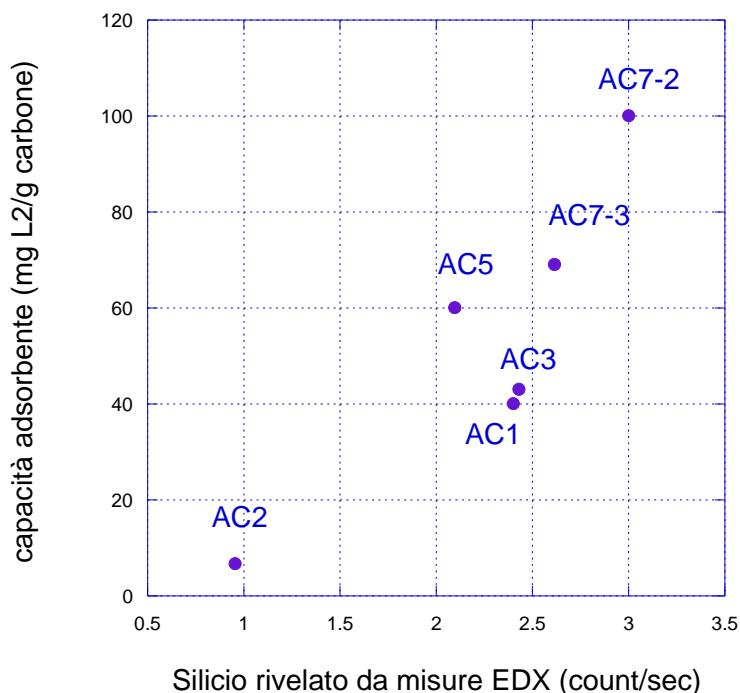


Fig.1.27 - Correlazione tra la misura della capacità adsorbente calcolata dalle curve di breakthrough e la quantità di silicio depositata sui carboni determinata con misure EDX

1.12 CORRELAZIONE della CAPACITA' ADSORBENTE/RISULTATI con le MISURE TGA

La quantità di L2 desorbita da 6 campioni all'aumentare della temperatura fino a 500°C, quelli delle prove n° 1,2,5,6,7 è stata misurata con un sistema termo gravimetrico (TGA) (VARIAN), in presenza di gas inerte, azoto, con una rampa di temperatura di 10°C/min. Tutte le curve TGA hanno mostrato un primo picco a temperature inferiori a 100°C, attribuibile al desorbimento dell'umidità, e un secondo picco di maggiore intensità attribuibile alla liberazione di L2. La Fig. 128 mostra la correlazione tra la percentuale in peso desorbita dai sei campioni presi in esame e la capacità di adsorbimento calcolata dalle curve di breakthrough come descritto nel par 15. Si può notare che il campione AC1 si discosta notevolmente da un'ipotetica curva di correlazione, probabilmente perché, come si è notato dall'andamento della curva perdita di peso vs. temperatura, per questo campione il desorbimento di L2 è iniziato a temperature più basse che per gli altri campioni, intorno ai 50°C, e quindi non è stato possibile separare i due contributi di perdita di peso dovuta al desorbimento di acqua e di L2, ed è stato conteggiato come perdita di peso dovuta al rilascio di L2 anche una percentuale dovuta all'evaporazione dell'umidità.

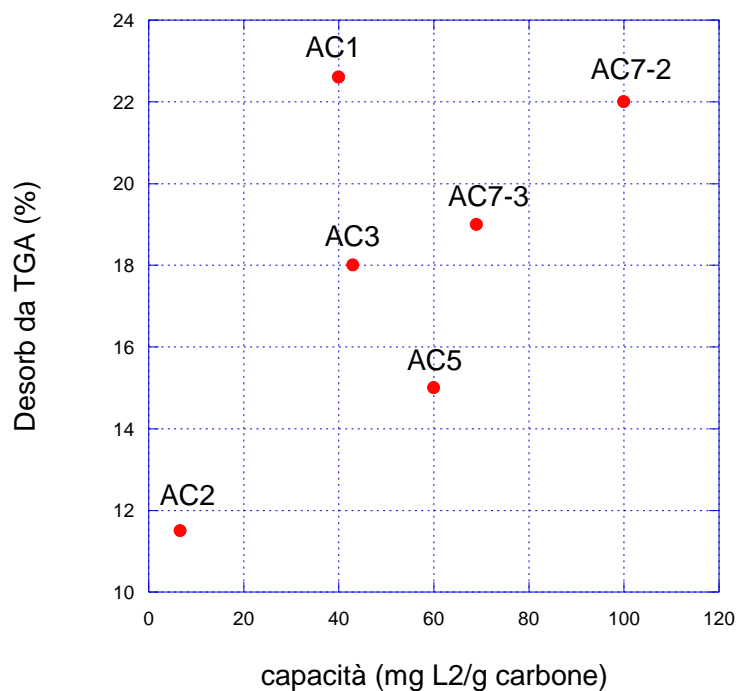


Fig. 1.28 - Correlazione tra la misura della capacità adsorbente calcolata dalle curve di breakthrough e la quantità di L2 desorbita al termine di un trattamento termico fino a 500 °C misurato con TGA

1.13 MISURE ADSORBIMENTO SU ZEOLITI E GEL DI SILICE

A differenza dei campioni di carboni attivi, i campioni di zeolite e gel di silice non hanno permesso di ottenere alcun dato significativo. Non è stato possibile graficare le curve a rottura di tali campioni perché si mostravano trasparenti allo L2, la concentrazione di L2 del flusso in uscita non scendeva mai a zero.

Conclusioni

Le misure di adsorbimento di silossani hanno evidenziato una buona capacità adsorbente dei carboni attivi nei confronti di tali inquinanti. In particolare i test eseguiti hanno mostrato che:

- l'adsorbimento di L2 su carboni attivi è di tipo fisico, risultando quindi importante la superficie specifica e non il tipo di trattamento chimico subito dal carbone;
- la velocità di adsorbimento dipende dalla concentrazione di ingresso dell'inquinante;
- l'adsorbimento, entro limiti, non dipende dalle dimensioni del pellet;
- la rigenerazione termica a 300 °C appare efficace.

I sistemi di rimozione dei silossani a carboni attivi potrebbero costituire una buona soluzione semplice ed economica adeguata per impianti di piccola taglia. Per poter procedere alla definizione di un sistema prototipo sono necessari però ancora degli studi che consentano di valutare il comportamento nel caso di biogas reale (ad oggi le campagne sperimentali sono state condotte utilizzando una corrente di azoto inquinata con L2) verificando gli effetti legati alla presenza di CO₂ e degli altri inquinanti presenti, in particolare H₂S che come noto possono competere nell'adsorbimento su carboni attivi.