



Ricerca di Sistema elettrico

## Test di un prototipo per la purificazione e upgrading del biogas prodotto da un impianto di digestione anaerobica

P. Gislou, M. Carewska, G. Cicconi, S. Galli, M. Granati,  
G. Monteleone, A. Masci

## TEST DI UN PROTOTIPO PER LA PURIFICAZIONE E UPGRADING DEL BIOGAS PRODOTTO DA UN IMPIANTO DI DIGESTIONE ANAEROBICA

P. Gison, M. Carewska, G. Cicconi, S. Galli, M. Granati, G. Monteleone, A. Masci (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di Energia Elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo di sistemi di upgrading di biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 ATTIVITÀ DEL DIGESTORE ANAEROBICO .....	5
2.2 CONDIZIONAMENTO DEL BIOGAS .....	9
2.2.1 Controllo di pressione del biogas .....	10
2.2.2 Colonne di assorbimento/desorbimento.....	11
2.3 TEST SUL REATTORE PILOTA PER LA RIMOZIONE DI H <sub>2</sub> S E ALTRI COMPOSTI CONTENENTI ZOLFO .....	13
2.4 TEST SUL PROTOTIPO DI SISTEMA DI UP-GRADING.....	16
3 CONCLUSIONI.....	27
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	28

## Sommario

L'attività sperimentale oggetto del presente rapporto ha avuto come obiettivo la dimostrazione su scala pilota dei sistemi di purificazione e di up-grading del biogas selezionati nei due anni precedenti.

Come fonte di biogas reale è stato utilizzato il digestore DMM6000 già descritto nei rapporti delle annualità passate.

Nel presente rapporto ci si limiterà a richiamare brevemente le caratteristiche del digestore e del biogas prodotto, che saranno illustrate nel cap 2.1. Il capitolo 2.2 descrive i sistemi di purificazione e di up-grading del biogas selezionati. Il sistema di purificazione realizzato e testato, basato sull'adsorbimento di H<sub>2</sub>S ed eventuali altri composti solforati per mezzo di carboni attivi, è lo scale-up del reattore con cui nelle passate annualità sono state eseguite le prove di adsorbimento a livello di laboratorio al fine di individuarne le condizioni di operatività ottimali. I risultati dei test condotti sul reattore pilota sono illustrati nel cap. 2.3. Il reattore pilota per l'up-grading del biogas, di cui nelle passate annualità era stato portato a termine il progetto, è stato costruito e testato durante il corrente anno di attività, sia con biogas simulato sia con il biogas reale proveniente dal digestore. I risultati di tali prove sono riportati nel cap. 2.4.

## 1 Introduzione

L'utilizzo del biogas prodotto da un digestore anaerobico impone che tale biogas venga condizionato. Stadio essenziale per qualsiasi modalità di utilizzo è la purificazione, in primo luogo dell'idrogeno solforato o acido solfidrico  $H_2S$ , il più nocivo e presente tra i composti dello zolfo. Secondo stadio di condizionamento, se si vuole "nobilitare" il biogas e convertirlo in biometano puro, sia per essere bruciato in loco che per essere immesso in rete, è lo stadio di rimozione della  $CO_2$  (processo di upgrading). La fattibilità dei sistemi di desolforazione e upgrading del biogas, selezionati nei due anni precedenti sulla base dell'attività sperimentale su sistemi in scala laboratorio, è stata testata su prototipi dimensionati per condizionare un biogas reale, di portata 2-4 NL/min prodotto dal digestore in attività presso i laboratori ENEA Casaccia.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Attività del digestore anaerobico

Il digestore anaerobico DM600, con un volume complessivo di  $6 m^3$ , (Fig.1) già operativo dall'estate 2013, è stato alimentato con gli scarti della mensa aziendale ENEA, con una frequenza di circa 3 alimentazioni a settimana, consistenti in 50kg-100kg di residui organici (diluiti con circa un uguale quantitativo di acqua in peso, in modo da ottenere una frazione di secco di circa il 9%).



**Figura 1. Il digestore anaerobico DM6000**

Il residuo organico, proveniente dalla mensa aziendale, veniva triturato e miscelato con acqua prima di essere immesso con una pompa all'interno del digestore; la pompa veniva azionata automaticamente ogni 2 ore e rimaneva attiva per 10 secondi.

La quantità di residuo organico disponibile ha permesso di alimentare il digestore in modo costante ma sempre al di sotto della sua potenzialità massima (circa 8L/min): il flusso di biogas in uscita si è mantenuto intorno a 1,5-2 L/min per la maggior parte del periodo di esercizio (fig.2). Flussi di 3,5-4 L/min sono stati ottenuti in periodi limitati a fronte di una frequenza di alimentazione più elevata.



Figura 2. Andamento medio della portata di gas prodotta dal digestore pilota DMM6000

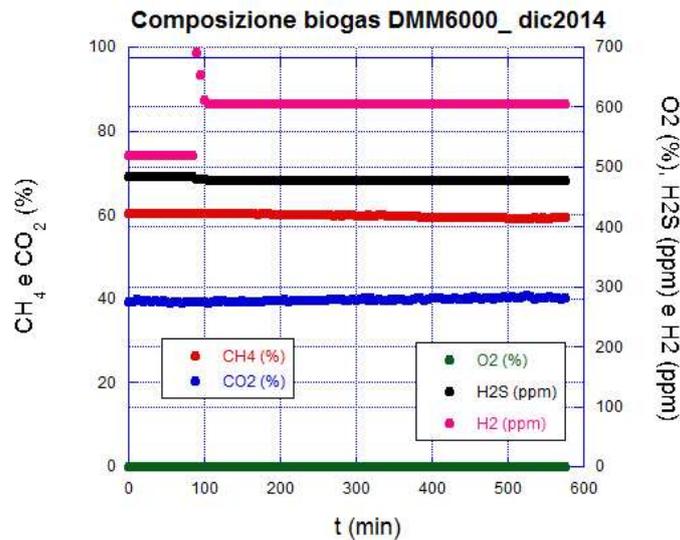
La termostatazione del digestore era assicurata da un impianto di riscaldamento a ricircolo di acqua con resistenze elettriche come elementi riscaldanti e un opportuno sistema di controllo. Tale circuito di riscaldamento, che ha permesso di mantenere la temperatura al valore di esercizio di 36°C per più di due anni, ha evidenziato perdite di acqua via via sempre più consistenti a partire da marzo 2015. La rottura durante l'estate delle resistenze scaldanti ha definitivamente compromesso la possibilità di mantenere il digestore ad una temperatura costante negli ultimi tre mesi di esercizio.

La produzione di biogas è comunque continuata, pur se a flussi leggermente più bassi; la temperatura esterna nel periodo di mancata termostatazione non è comunque mai scesa sotto i 15°C, mantenendosi per la maggior parte del tempo sopra i 25°C.

Il flusso di biogas in uscita dal digestore, dopo aver superato una guardia idraulica che eliminava una prima grossolana parte di impurezze e aumentava la pressione del biogas all'interno del sistema di purificazione e upgrading, veniva costantemente monitorato con un flussimetro il cui segnale era registrato su PC. Quando necessario la pressione in ingresso al sistema di purificazione veniva aumentata per un periodo limitato con un compressore azionato automaticamente.

La composizione del biogas era controllata dall'analizzatore per biogas MCA 100 Bio della ETG, composto da un flussimetro, un refrigeratore della ANKERSMID impostato ad una temperatura di 4°C e quattro celle di analisi, due IR per la determinazione della concentrazione di metano (CH<sub>4</sub>) e anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), le altre due elettrochimiche per la lettura della concentrazione di ossigeno (O<sub>2</sub>) e idrogeno solforato (H<sub>2</sub>S). Il sistema era implementato con un ulteriore cella elettrochimica per la determinazione della concentrazione di idrogeno (H<sub>2</sub>). Il segnale delle celle elettrolitiche, che necessitano di lunghi tempi di rigenerazione, veniva acquisito per periodi di 5 minuti ogni 6 ore, mentre il segnale della concentrazione di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> veniva acquisito in continuo.

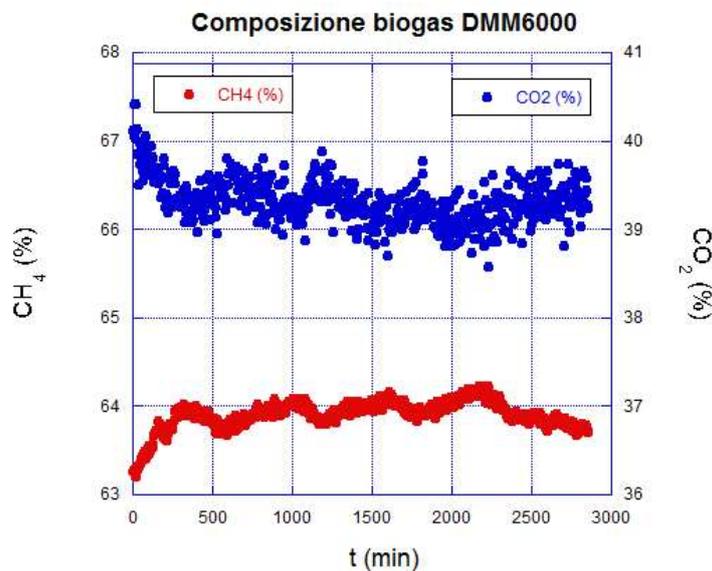
Un grafico in cui sono riportate le composizioni dei diversi gas nel biogas prodotto dal DMM6000 è mostrato in figura 3.



**Figura 3. Concentrazione di CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> nel biogas prodotto dal digestore DMM6000**

Come si può notare dal grafico, la composizione del biogas era 60% CH<sub>4</sub>, 40% CO<sub>2</sub>; il segnale di ossigeno era praticamente nullo, misure eseguite con uno strumento più sensibile hanno evidenziato una concentrazione di ossigeno di 0.1%. La composizione in CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> si è mantenuta costante nel corso del tempo, la concentrazione di H<sub>2</sub>S ha mantenuto valori nel range 350-450 ppm, mentre il segnale relativo alla concentrazione di H<sub>2</sub> ha mostrato la maggiore variabilità, assumendo valori uniformemente distribuiti nel range 200 - 2000 ppm.

L'andamento nel tempo della concentrazione di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, monitorato su periodi più lunghi, evidenzia un carattere ondulatorio, di periodo circa 2 ore (fig. 4), corrispondente al periodo di alimentazione.



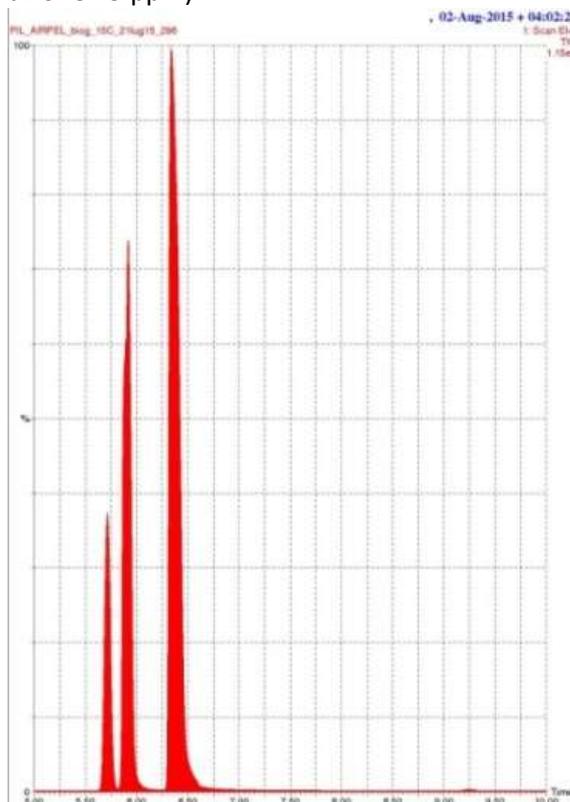
**Figura 4. Andamento nel tempo della concentrazione di metano, curva rossa (asse y a sin) e anidride carbonica, curva blu (asse y a destra)**

In tab 2.1 sono riportate le condizioni operative del DMM6000 durante l'esercizio nel periodo settembre 2014-settembre 2015 e le concentrazioni dei diversi gas nel biogas prodotto.

**Tabella 2.1. Condizioni operative e biogas prodotto dal digestore anaerobico DMM6000**

<b>CONDIZIONI DI OPERATIVITA'</b>	
Alimentazione	Scarti organici da mensa aziendale
Diluizione	Residuo secco 9%
Frequenza di alimentazione	2 ore
Quantità di biomassa	50-100 kg/settimana
Temperatura biodigestore	36 °C
<b>COMPOSIZIONE BIOGAS</b>	
CH <sub>4</sub>	60+/-2%
CO <sub>2</sub>	40+/-2%
O <sub>2</sub>	0,1+/-0,05%
H <sub>2</sub> S	350-450 ppm
H <sub>2</sub>	< 2000 ppm

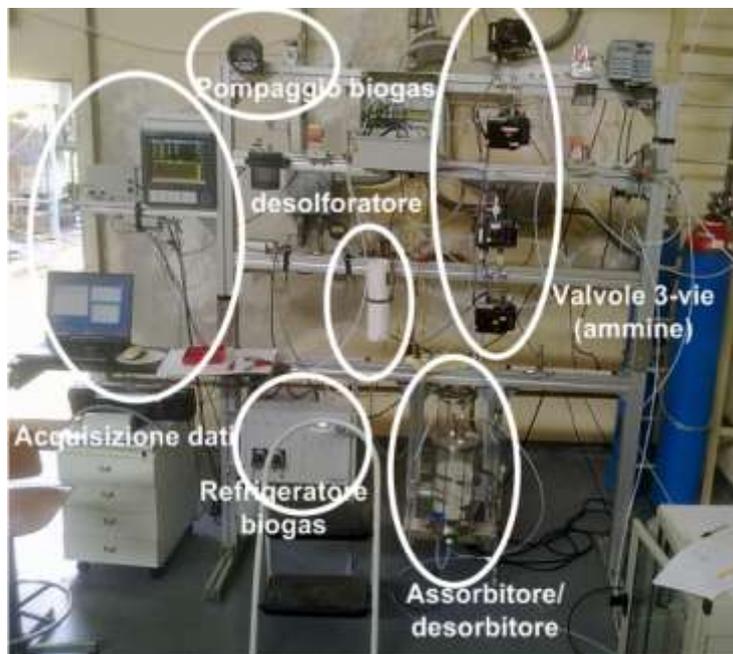
Il biogas in uscita dal digestore è stato inviato per un' analisi più accurata all'ingresso del sistema gas-cromatografo- spettrometro di massa (GC-MS) CLARUS 580 della Perkin Elmer. Il biogas è inviato al capillare del GC (temperatura del forno 180°C) tramite una valvola automatica che preleva 10µL di gas e lo invia al MS che scansiona per un periodo di 10 minuti il range di masse 10-80 AMU. Il cromatogramma relativo è mostrato in figura 5. Sono ovviamente predominanti i picchi corrispondenti alle masse 28-14-32-16 dei componenti dell'aria (al tempo 5,7 minuti), alle masse 16-15-14-13 del metano (al tempo 5,9 minuti), alla massa 44 dell'anidride carbonica (al tempo 6,5 minuti) e, di area molto più piccola, quello attribuibile alla massa 34 del H<sub>2</sub>S, al tempo di ritenzione di 9,25 minuti. La scansione del cromatogramma alla ricerca di masse riferibili ad altri composti dello zolfo (per esempio la massa 60 del solfuro di carbonile (COS) o la massa 62 del dimetilsolfuro (DMS)) non ha portato risultato: composti dello zolfo diversi da H<sub>2</sub>S non sono presenti in quantità rivelabili (concentrazione <5 ppm).



**Figura 5. Cromatogramma del biogas prodotto dal digestore DMM6000, ottenuto con il sistema gas-cromatografo/spettrometro di massa: il picco a 5,7 minuti è associato all'aria, quello a 5,9minuti a CH<sub>4</sub>, quello a 6,35 minuti a CO<sub>2</sub> e quello, appena visibile, a 9,25 minuti a H<sub>2</sub>S**

## 2.2 Condizionamento del biogas

Il sistema prototipale utilizzato per il condizionamento del biogas è mostrato in fig.6.



**Figura 6. Sistema prototipale di purificazione e upgrading del biogas. Sono evidenziati il reattore per la desolforazione con carboni attivi e uno dei due reattori di assorbimento/desorbimento della CO<sub>2</sub> con soluzione di ammine AMP in glicol etilenico-propanolo**

Il flusso di biogas, misurato da un flussimetro BronkHorst Mod. F101E-AGD-22V (range 10L/min), il cui segnale viene acquisito e registrato, viene fatto passare attraverso un refrigeratore, mod ACC402 della ANKERSMIDT, che porta il biogas alla temperatura di 4°C allo scopo di ridurre drasticamente la quantità d'acqua presente nel biogas (a livelli <20%), saturo di vapore acqueo all'uscita dal digestore. Il flusso di biogas viene quindi fatto passare nello stadio di desolforazione, consistente in un reattore cilindrico di acciaio inossidabile (diametro interno 1.5 cm, lungo 15 cm) posto verticalmente con ingresso del gas nella parte superiore, al centro del quale, su un setto a rete metallica, è deposto il letto di carboni attivi. Il reattore è coibentato e termostato per essere mantenuto alla temperatura di 120°C, minima temperatura alla quale il carbone attivo RGM3 ha mostrato la massima capacità di adsorbimento nei confronti dell'idrogeno solforato, dell'ordine di 70 mg di H<sub>2</sub>S per grammo di carbone attivo alla rottura (a 5 ppm di H<sub>2</sub>S rilasciati).

Il biogas purificato dai composti dello zolfo viene quindi mandato al sistema di upgrading, consistente in due serbatoi identici, di diametro 15 cm e alti 35 cm, in contatto idraulico tra di loro tramite valvole. I due serbatoi lavorano in parallelo: alternativamente il primo (riempito con una soluzione di AMP, 2-ammino-2-metil 1-propanolo in soluzione con una miscela di glicol etilenico e propanolo a temperatura ambiente) assorbe la CO<sub>2</sub> dal biogas purificato mediante una reazione chimica con le ammine in soluzione, mentre il secondo rilascia la CO<sub>2</sub> dalla soluzione satura con un processo termico assistito da stripping con flusso di aria, facendo circolare la soluzione satura per mezzo di una pompa nel riscaldatore.

Relativamente allo schema di processo proposto nel rapporto dell'anno precedente [1], sono state apportate alcune modifiche (fig. 7) per rispondere alle problematiche poste dalla gestione della soluzione amminica. In particolare sono stati aggiunti due scambiatori di calore (E-3 e E-4) in testa ai serbatoi di assorbimento/desorbimento, al fine di condensare e recuperare parte del solvente che, sia nella fase di assorbimento che in quella di desorbimento, evaporano insieme al biometano e alla miscela di rigenerazione, ricca in anidride carbonica.

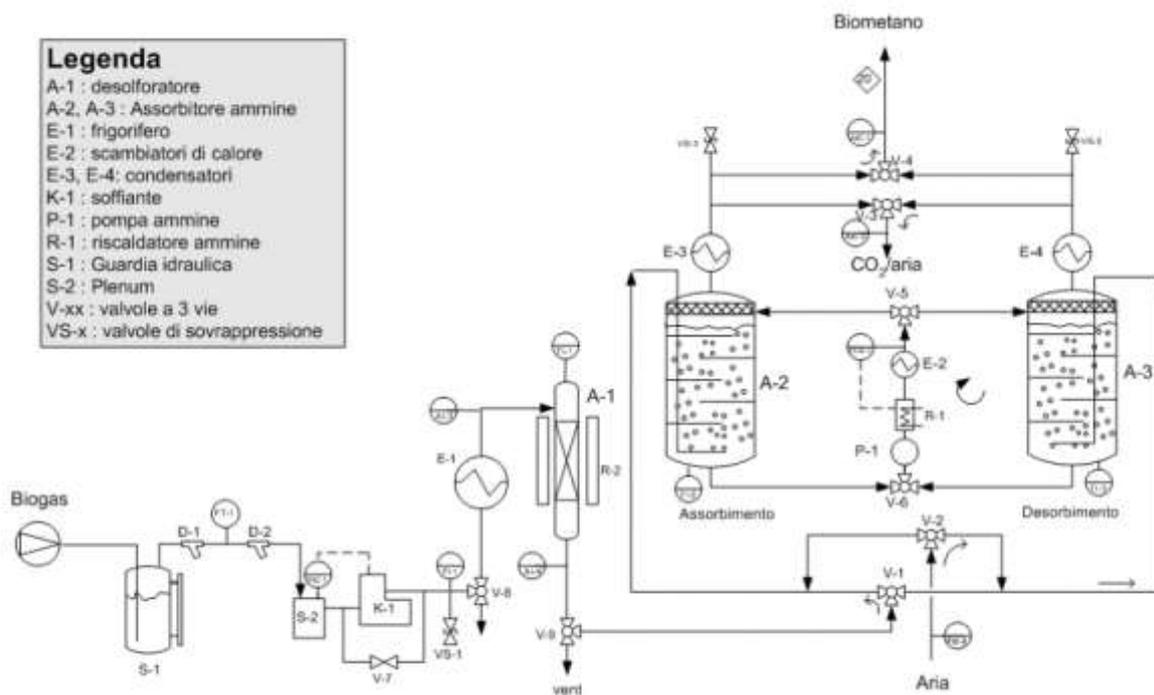


Figura 7. Schema dell'impianto di up-grading del biogas

L'impianto di desolfurazione e *upgrading* del biogas è stato installato su un *rack* di supporto opportunamente preparato per alloggiare tutti i componenti (fig. 6).

La struttura bidimensionale ospita nella parte sinistra il sistema di acquisizione dati (PICOLOG-1000 e pc) e, in alto, quello di controllo (registratore/controllore Yogokawa CX-2000).

Le apparecchiature sono quindi posizionate in sequenza secondo lo schema logico del processo (pompaggio, abbattimento umidità, desolfurazione, up-grading). L'organizzazione bidimensionale e funzionale del rack permette facili implementazioni e modifiche.

### 2.2.1 Controllo di pressione del biogas

Il sistema di regolazione della pressione (PIC-01 in fig. 7) è reso necessario dal limitato livello di pressione del gas all'interno del digestore e l'esigenza di garantire sia un flusso che una pressione adeguati della corrente di biogas da inviare alle apparecchiature successive, al fine di vincerne le perdite di carico.

La geometria interna del digestore in prova è infatti tale che se il biogas in uscita si trova, ad esempio, ad una pressione di 5000 Pa (500 mmH<sub>2</sub>O), il gas stesso può superare il battente interno di digestato ed iniziare a fuoriuscire dallo scarico destinato alla parte del solido oltre che dalla sua normale tubazione di raccolta.

Considerando che nella guardia idraulica, posta sulla linea del biogas immediatamente a valle del digestore, sono presenti circa 200 mm di battente d'acqua e mantenendo un ragionevole valore operativo per tener conto delle fluttuazione di pressione (provocate, ad esempio, dall'immissione periodica di materiale organico), la pressione utile del gas all'entrata dell'impianto di *upgrading* non può essere superiore a 2000 Pa (200 mmH<sub>2</sub>O); tale valore non è sufficiente a superare le perdite di carico introdotte dalle valvole e apparecchiature poste a valle (basti pensare che la colonna di assorbimento delle ammine da sola oppone un battente liquido di circa 200 mm d'acqua).

Da qui l'introduzione del compressore K-1 (fig. 7) e del relativo sistema di regolazione: un sensore di pressione (PIC-01) è stato posizionato su un piccolo serbatoio (S-2) a monte di K-1 ed il suo segnale è utilizzato per controllare la frequenza di pompaggio di una soffiante a membrana che, variando la portata di biogas, mantiene la pressione a monte al valore impostato di *set point* e fornisce al contempo la pressione necessaria al funzionamento di tutti i sistemi di purificazione posti a valle.

Il sistema ha risposto perfettamente all'esigenza di stabilizzare il flusso del biogas: partendo dalle condizioni iniziali (portata biogas e velocità del compressore nulle) impiega alcuni minuti per stabilizzare portata e

pressione, mentre le variazioni di *set-point* e di portata effettuate col sistema già in funzione vengono assorbite nel giro di pochi secondi.

In questo modo si è riusciti a svincolare il digestore da tutte le problematiche di gestione della pressione nell'impianto; quello che qui preme far notare è che, anche se alcune delle apparecchiature utilizzate non sono certamente quelle utilizzate in questi tipi di processo (ad esempio la piccolissima soffiante installata è in genere utilizzata nei sistemi di prelievo gas per il monitoraggio ambientale), quello che è interessante è la logica del sistema di controllo utilizzata, applicabile a sistemi in scala reale.

Il *set-point* di pressione è stato fissato in relazione al dislivello accettabile nella guardia idraulica tra la pressione del biogas nel digestore e quella immediatamente a valle dopo la guardia. Occorre considerare che in valore assoluto questo ha poca importanza in quanto quello che più interessa è la pressione a valle creata dalla soffiante.

In questo modo la deviazione del gas verso il sistema di abbattimento dell'acido solfidrico e verso il sistema di assorbimento dell'anidride carbonica causa uno sbalzo di pressione minimo e quasi immediatamente riassorbito; lo sviluppo di gas all'interno del digestore non subisce alcun disturbo.

### 2.2.2 Colonne di assorbimento/desorbimento

Per l'operazione di assorbimento sono proposte in letteratura varie geometrie, ognuna ovviamente con vantaggi e svantaggi. L'obiettivo delle colonne destinate a questa operazione è quello di creare un contatto tra le due fasi quanto più diffuso ed omogeneo, cercando di produrre e mantenere una estesa superficie di scambio di materia. Non essendo obiettivo del presente studio quello di individuare il *design* più adatto per questo processo, si è optato per una geometria semplice nella realizzazione, e che avesse gradi di libertà per aggiustamenti lungo il corso della sperimentazione.

Si è quindi scelta la geometria con diaframmi interni, per aumentare il percorso del gas nella fase liquida e favorire il mescolamento delle due fasi (fig.8).



Figura 8. Schema serbatoio di assorbimento/desorbimento della CO<sub>2</sub>

Il biogas entra dall'alto della colonna ed è convogliato mediante un tubo in silicone verso il fondo della colonna, dove gorgoglia attraverso un filtro sinterizzato (60 mesh); quindi percorre la colonna attraverso 4 setti (in teflon che, insieme al silicone, è resistente alla soluzione amminica), distanziati di 50 mm l'uno dall'altro, e che presentano una superficie di passaggio pari al 25% della sezione della colonna.

L'immissione dall'alto del gas, piuttosto che dal basso, evita problemi di retrodiffusione della soluzione nel tubo del biogas nelle fasi di stand-by, con possibili ulteriori perdite di carico nelle successive fasi di start-up. Per il dimensionamento dell'apparecchiatura ci si riferisce ai dati presenti nel rapporto RdS/2013/169[4] in relazione alla capacità di assorbimento dell'AMP e si è perciò fissato in 0,16 il rapporto molare tra anidride

carbonica e ammina (0,16 mol CO<sub>2</sub> / mol AMP) a fine operazione e, conseguentemente, in 0,48 il rapporto tra le moli di anidride carbonica assorbita e i litri di soluzione impiegata (soluzione AMP 3 molare).

Fissato in un'ora la durata della fase di assorbimento e in 100 NL/h la portata di progetto con una concentrazione del 70% in metano e del 30% in anidride carbonica, la quantità di soluzione necessaria risultava essere 2,6 litri.

Il volume delle colonne è leggermente sovradimensionato per avere margini di manovra in caso l'assorbimento si dimostrasse meno efficace del previsto o cambiasse qualche parametro operativo.

Infatti la composizione del gas in uscita dal digestore è cambiata col tempo: mentre nelle prime settimane la percentuale di anidride carbonica era di poco superiore al 30% (il 30% fu assunto come dato di progetto) col passare dei mesi è decisamente aumentata fino a sfiorare il 40%.

Ciò significa che la quantità di soluzione necessaria per garantire l'operazione di un'ora passa da 2,6 a 3,5 litri; per effettuare le prove preliminari, sia con gas simulato che reale, sono stati comunque usate cariche di 3 litri di soluzione.

Per quanto riguarda i materiali di realizzazione delle colonne di assorbimento/rigenerazione ci si è indirizzati verso materiali trasparenti al fine osservare/controllare sia il fenomeno chimico (ad es. produzione di materiale solido), sia di valutare l'aspetto fluidodinamico (sviluppo delle bolle, coalescenza, distribuzione, ristagni, ecc.).

Ci si è indirizzati verso l'utilizzo di vetro piuttosto che di materiale plastico trasparente per i fenomeni di degradazione di questi ultimi con le ammine descritti in letteratura.

Ovviamente l'uso del vetro pone altri problemi soprattutto nel garantire la tenuta del sistema. Nel caso in esame si è optato per flange con tenuta sia di testa che con o-ring laterali.

Ad ogni modo si è predisposto nella seconda colonna un sistema alternativo di distribuzione del gas, nel caso quello proposto avesse dato risultati scadenti: questo prevede l'immissione dal basso attraverso un setaccio con mesh 40. In questa colonna (senza diaframmi) si prevede la formazione di una colonna di microbolle di dimensione controllata, quindi con superficie ottimale di scambio di materia (fig.9). Alla fase attuale, visto la buona resa della prima distribuzione di gas, questa soluzione tecnica alternativa non è stata ancora posta in prova.

Anche se la soluzione del filtro sinterizzato sembra fornire una soddisfacente nebulizzazione del biogas nella soluzione amminica, durante l'esecuzione delle prove si è notata una certa tendenza alla coalescenza delle bollicine lungo la faccia inferiore del diaframma, sin dal primo diaframma posto in basso: ciò porta alla formazione di bolle sempre più grandi, con una diminuzione della superficie di contatto tra gas e liquido. Si potrebbe intervenire per minimizzare questo fenomeno dotando i setti di un sistema che riuscisse a rompere le bolle più grandi nel momento in cui arrivano al bordo, ad esempio inserendo una rete a maglie strette oppure sfrangiando il bordo dei diaframmi. Anche queste soluzioni tecniche, si pensa migliorative, sono state individuate ma non provate in maniera esaustiva.

Un problema riscontrato nell'uso del filtro sinterizzato è la formazione di carbammato negli interstizi della sua struttura sinterizzata quando l'assorbimento viene spinto vicino ed oltre la solubilità del carbammato in soluzione: proprio dove sgorga il biogas ricco di anidride carbonica si possono avere, in condizioni di scarsa miscelazione, delle concentrazioni particolarmente elevate di carbammato, con possibile precipitazione proprio sulla superficie dello stesso, con un aumento elevato di perdite di carico, sino all'ostruzione totale.

La fase di rigenerazione avviene, alla fine dell'assorbimento, nella stessa colonna e, per un funzionamento ottimale dell'impianto, deve essere completata prima che termini l'assorbimento nella colonna gemella.

La fase di rigenerazione a sua volta essa consiste di due fasi distinte: la prima di riscaldamento della soluzione in circolazione e contemporaneo insufflaggio di gas di lavaggio (aria). Nella seconda, dopo aver raggiunto la concentrazione richiesta, la soluzione, sempre circolante, è raffreddata in uno scambiatore ad acqua, sempre immettendo aria nella colonna.

I parametri che possono intervenire per accorciare o allungare i tempi di rigenerazione sono: a) la temperatura operativa e b) la portata di aria.

L'aumento della temperatura, fissata al valore di progetto di 90°C, velocizza il desorbimento dell'anidride carbonica dall'ammina ma aumenta le perdite di solvente, in particolare di propanolo.

Allo stesso modo, l'aumento della portata d'aria di "stripping" favorisce il processo ma tende a trascinare via una maggior quantità di propanolo.

La possibile perdita di solvente rende necessario predisporre l'inserimento di sistemi di raffreddamento in testa alle due colonne, per recuperare il solvente perso a causa sia dell'evaporazione che del trascinamento.



**Figura 9. Foto del serbatoio con un layout alternativo a quello testato, diverso diffusore e assenza dei setti**

La lista delle apparecchiature che compongono il sistema di upgrading è riportata in appendice A.

I due sotto-sistemi del sistema di condizionamento, il reattore di desolforazione e l'impianto di up-grading con ammine, sono stati testati separatamente prima di essere accoppiati; il primo è stato testato direttamente con il biogas da DMM6000, perché prove con biogas simulato erano già state effettuate in gran quantità sul reattore da laboratorio. Il sistema di up-grading è stato invece testato inizialmente con una miscela CH<sub>4</sub>(65%)/CO<sub>2</sub>(35%) di gas da bombola e successivamente accoppiato all'uscita del desolforatore per le prove con biogas reale.

### **2.3 Test sul reattore pilota per la rimozione di H<sub>2</sub>S e altri composti contenenti zolfo**

Il carbone attivo (AC) RGM3 della ditta nordamericana NORIT era stato selezionato come il più promettente tra quelli testati sul reattore in scala laboratorio nella rimozione di H<sub>2</sub>S da biogas simulato, raggiungendo prestazioni di 700mg H<sub>2</sub>S rimosso per grammo di carbone attivo [1,2]. Tale carbone si è anche dimostrato efficace nella rimozione di due composti dello zolfo diversi da H<sub>2</sub>S, potenzialmente presenti in flussi di biogas da digestione anaerobica, il COS e il DMS [3]. La capacità di rimozione di H<sub>2</sub>S di tale carbone è stata pertanto testata sul flusso di biogas proveniente dal DMM6000.

E' un carbone in cui l'adsorbimento di H<sub>2</sub>S è favorito dall'elevata area superficiale e dagli ossidi metallici di funzionalizzazione, che catalizzano la reazione di ossidazione parziale di H<sub>2</sub>S in zolfo elementare.

Misure di area superficiale con metodo BET (Brunauer–Emmett–Teller) hanno stimato l'area superficiale totale A<sub>ST</sub>= 963.25 m<sup>2</sup>/g, di cui A<sub>SEXT</sub>=293.55 m<sup>2</sup>/g area superficiale esterna e A<sub>SINT</sub>=684.21 m<sup>2</sup>/g area superficiale interna ai micropori; i micropori hanno una dimensione media di 21 micron.

La superficie è funzionalizzata con ossidi di rame, cromo e ferro come evidenziato da misure di spettroscopia a dispersione elettronica EDX [1].

Un flusso di biogas di circa 2 L/min (concentrazione H<sub>2</sub>S circa 400ppm) privato dell'umidità è stato fatto passare attraverso un letto di 4g/6g/10g di carbone attivo, con granulometria 710-1000 micron, con

temperatura del reattore  $T_R=120^{\circ}\text{C}$ . Il segnale di concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$  è stato monitorato nel tempo inviando il gas in uscita dal reattore ad un sistema gas cromatografo-spettrometro di massa.

Il grafico della concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$  in funzione del tempo è mostrato in figura 10 (curva rossa). L'andamento della concentrazione di metano e anidride carbonica (curve verde e azzurra) sono anche mostrate per individuare il tempo di arrivo del biogas allo strumento di analisi; la calibrazione delle curve è arbitraria. La curva di  $\text{H}_2\text{S}$  è stata calibrata con due altre misure indipendenti, la misura della cella elettrolitica del sistema di analisi ETG e misure occasionali con fialette a nitrato di argento.

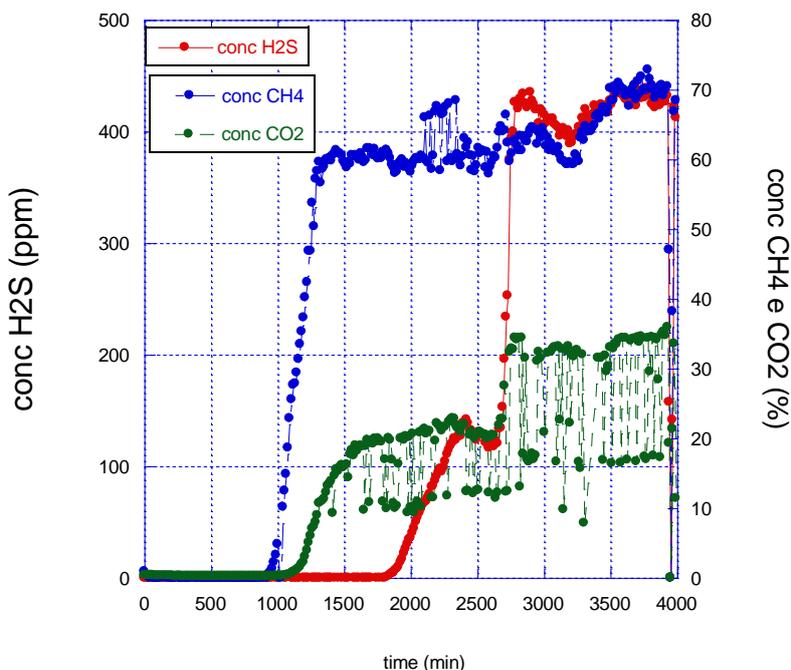


Figura 10. Curva a rottura della concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$  in uscita dall'impianto di purificazione a carboni attivi

La capacità di adsorbimento  $C$  viene calcolata dalla curva di breakthrough:

$$C = F(\text{L}/\text{min}) \cdot \text{conc}_{\text{H}_2\text{S}} \cdot d_{\text{H}_2\text{S}}(\text{g}/\text{L}) \cdot t_{\text{BT}}(\text{min}) / g_{\text{AC}}$$

dove:

$F$  è il flusso di biogas,  $\text{conc}_{\text{H}_2\text{S}}$  è la concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$  nel biogas,  $d_{\text{H}_2\text{S}}$  è la densità del  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $t_{\text{BT}}$  è il tempo a cui la concentrazione dopo la rottura ha raggiunto i 5ppm e  $g_{\text{AC}}$  sono i grammi di carbone attivo.

In particolare, per la prova in fig.10 (tempo di rottura a 5 ppm di  $\text{H}_2\text{S}=910$  minuti),  $F=2$  L/min,  $\text{conc}_{\text{H}_2\text{S}}=400$  ppm,  $d_{\text{H}_2\text{S}}=1,36$  g/L,  $g_{\text{AC}}=10$  g, di conseguenza  $C= 10\%$ .

Il valore di capacità del 10% è inferiore a quanto misurato su biogas simulato nel reattore da laboratorio. Poiché in quella campagna di misure era stata evidenziata una netta dipendenza della capacità del carbone dalla presenza di ossigeno, che doveva essere presente almeno in rapporto molare 1:20 rispetto al  $\text{H}_2\text{S}$ , e presentandosi il biogas prodotto dal DMM6000 povero in ossigeno, abbiamo modificato l'ingresso al reattore di desolfurazione in modo che il biogas fosse miscelato con una corrente di aria di 50 mL/min. In tali condizioni la capacità misurata è aumentata fino al 15%, valore comunque ancora inferiore alle prestazioni attese.

I test eseguiti, pur mostrando capacità inferiori ai test con biogas simulato e in reattori di poche centinaia di mg di carbone, dimostrano che il sistema di desolfurazione selezionato si comporta come un perfetto abbattitore di  $\text{H}_2\text{S}$ , portandone la concentrazione a livelli inferiori al ppm. Le capacità esibite permetterebbero di lavorare in totale assenza di  $\text{H}_2\text{S}$  per circa un mese nelle seguenti realistiche condizioni operative:

- Quantità di carbone: 1500 g
- Flusso di biogas: 8 L/min

- Concentrazione H<sub>2</sub>S: 450 ppm

Abbiamo eseguito alcune prove con biogas reale anche con un secondo carbone, AIRPEL Ultra DS, che dai test su biogas simulato aveva mostrato capacità di adsorbimento minori ma che, essendo ottimizzato per lavorare a temperatura ambiente e in presenza di un'umidità relativa del 70%, avrebbe permesso di ridurre il contributo energetico del refrigeratore e di eliminare del tutto quello del riscaldatore.

Con il carbone attivo AIRPEL la temperatura del reattore era ambiente (30°C), il biogas non veniva miscelato con aria e la temperatura del frigorifero era 15°C, portando l'umidità del biogas a circa il 40%.

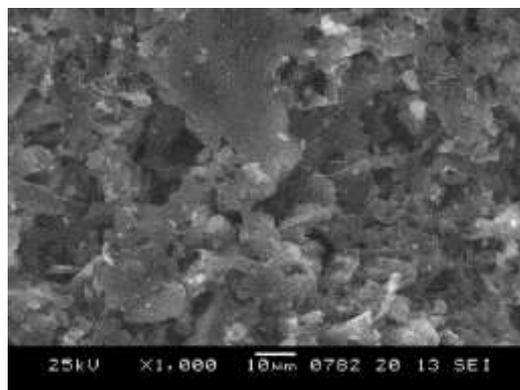
Anche in questo caso, pur con prestazioni inferiori a quanto misurato con biogas simulato, il carbone attivo ha fornito prestazioni soddisfacenti per un possibile impiego su un reattore prototipale, esibendo capacità dell'ordine 9% .

Misure di BET su campioni esausti hanno mostrato che rispetto ai carboni che avevano lavorato con biogas simulato lo zolfo penetra meno all'interno dei micro-pori ma tende a ricoprire più velocemente la superficie esterna ai pori; questa potrebbe essere una delle cause della diminuzione della capacità nelle prove con biogas da DMM6000.

Si possono ipotizzare diversi motivi sulle cause di questa differente deposizione dello zolfo sulla superficie del carbone attivo:

- la co-presenza di altri composti dello zolfo concorrenziali nell'occupazione dei siti, anche se l'analisi allo spettrometro di massa non ha evidenziato composti in concentrazioni misurabili eccetto H<sub>2</sub>S
- la velocità di passaggio delle molecole di inquinante attraverso il carbone attivo, più alta di più di un ordine di grandezza nel biogas da DMM6000 rispetto alle prove con biogas simulato;
- la presenza dell'umidità nel gas, ridotta dal refrigeratore ma ugualmente superiore a quella del biogas sintetico

In Fig.11a e 11b sono mostrate rispettivamente le immagini ottenute con un microscopio elettronico a scansione (SEM) della superficie del carbone attivo RGM3 vergine e dopo adsorbimento di H<sub>2</sub>S. Lo zolfo depositato sulla superficie non è facilmente distinguibile nella immagine SEM, ma appare dalla mappatura EDX eseguita sull'immagine SEM. In fig.11c sono mostrate le distribuzioni spaziali sull'immagine SEM (prima immagine a sinistra), degli elementi più presenti, in ordine proseguendo la lista delle immagini da sinistra a destra e dall'alto verso il basso: carbone (C), zolfo (S), calcio (Ca) e rame (Cu). E' evidente dalla mappa della presenza di zolfo, ultima mappa a destra in alto, che la superficie è stata completamente ricoperta dallo zolfo. Il test su cui è stata eseguita l'analisi SEM, come tutti i test di assorbimento, non è stato interrotto appena la concentrazione di H<sub>2</sub>S raggiungeva i 5ppm, valore a cui è stato calcolato il tempo di breakthrough e da questo la capacità. Il flusso di biogas con H<sub>2</sub>S ha continuato a fluire per altre 10 ore circa, da qui la completa saturazione della superficie esterna.



**Figura 11a. Superficie del carbone attivo NORIT RGM3 al microscopio a scansione; l'immagine SEM ad un ingrandimento di 1000 mostra la struttura porosa del carbone attivo**

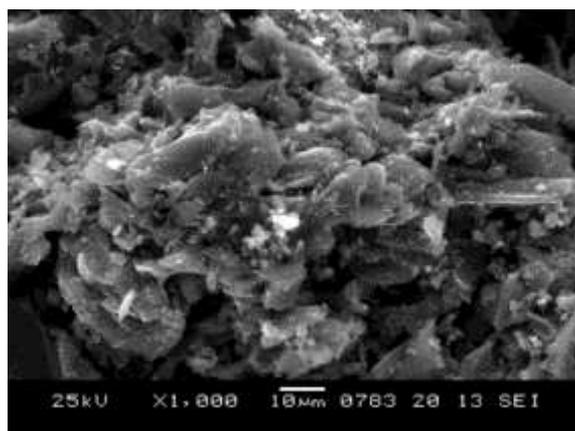


Figura 11b. Superficie del carbone attivo NORIT RGM3 al microscopio a scansione, dopo un test di adsorbimento di H<sub>2</sub>S.

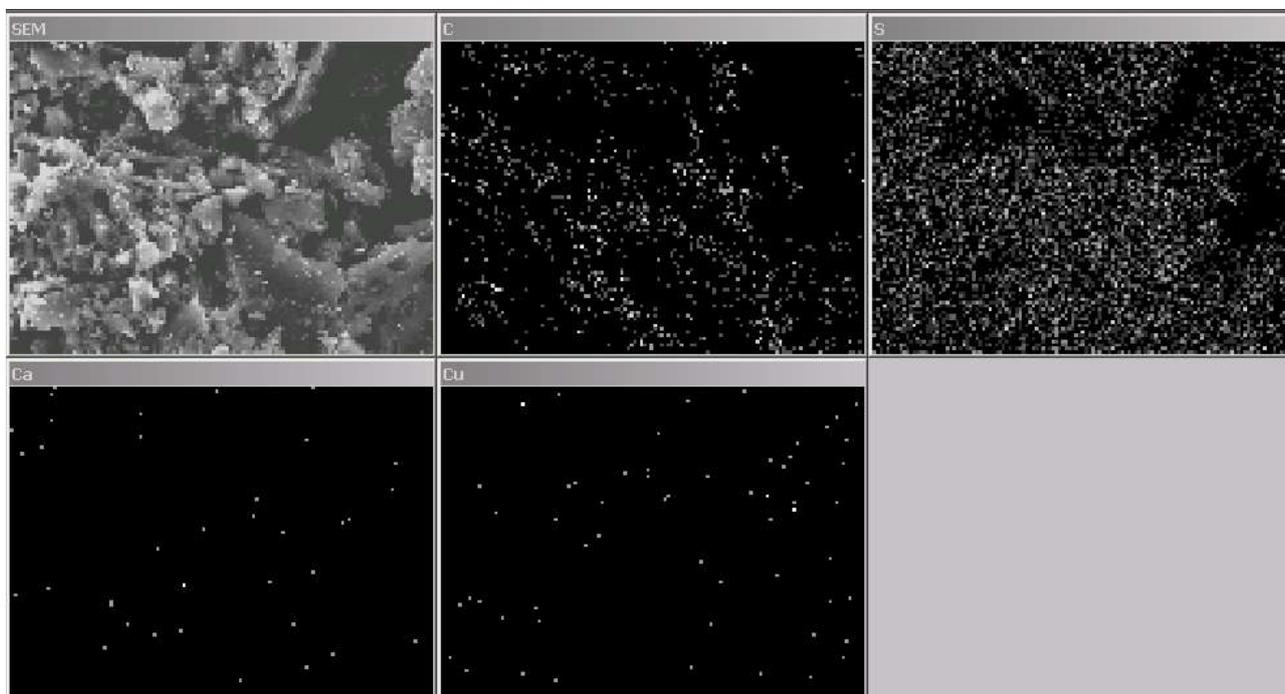


Figura 11c. Mappatura EDX della superficie del carbone attivo NORIT RGM3 in fig.11b; i puntini rappresentano la presenza di un elemento e la sua distribuzione spaziale sulla struttura porosa del carbone attivo. La mappa relativa allo zolfo è l’ultima in alto a destra

## 2.4 Test sul prototipo di sistema di up-grading

Il sistema di up-grading del biogas purificato è stato progettato per lavorare in continuo in modalità semi-batch, con la soluzione amminica che assorbe CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente nel serbatoio di assorbimento per tutto il tempo in cui la concentrazione di CO<sub>2</sub> rilasciata risulta inferiore al 3%; da questo istante la soluzione satura viene fatta passare, miscelata con un flusso di aria che agisce da stripping per la CO<sub>2</sub>, attraverso un riscaldatore che la porta a 90°C in modo da essere rigenerata rilasciando la CO<sub>2</sub> assorbita. Durante la fase di rigenerazione del serbatoio, il secondo serbatoio lavora in assorbimento e viceversa. La composizione della soluzione per la cattura della CO<sub>2</sub> dal biogas proveniente dal digestore anaerobico è stata scelta sulla base dei risultati dell’attività svolta presso l’Università di Firenze nell’ambito dell’Accordo di Programma MSE-ENEA [4]. L’ammina selezionata sulla base dell’attività svolta in precedenza è AMP (2-amino 2-methyl-1 propanolo); la soluzione è stata preparata mescolando AMP (ACROS ORGANICS) con una miscela 1:1 in volume di glicol etilenico (ACROS ORGANICS, 99%, densità=1,113 g/cm<sup>3</sup>) e propanolo (Applichem

Panreac, 99,5%, densità=0,804 g/cm<sup>3</sup>). Solventi organici al posto della soluzione acquosa sono stati proposti perché a parità di loading permettono la rigenerazione a temperature più basse, 70-90°C contro i 120°C della soluzione acquosa, limitando pertanto sia l'energia necessaria per la rigenerazione sia i problemi di corrosione che di degrado della soluzione amminica [5]. Il glicol etilenico, sulla base degli stessi studi, è necessario per evitare la formazione di precipitati solidi in fase di assorbimento, ma deve essere miscelato con propanolo perché quest'ultimo rende la soluzione meno viscosa [6].

Nella tabella 1 sono riportate la composizione ed alcune delle proprietà chimico-fisiche dei componenti della soluzione per la cattura della CO<sub>2</sub>.

**Tabella 2.2. Composizione della miscela AMP/PrOH/GE ed alcune delle proprietà chimico-fisiche dei componenti**

	Peso molecolare g/mol	densità g/cm <sup>3</sup>	% in peso	T <sub>ebollizione</sub> [°C]	T <sub>congelamento</sub> [°C]	mol/100g
AMP	89,14	0,932	29,4	165	25	0,33
EG	62	1,12	41,2	197	-19	0,67
PrOH	60	0,80	29,4	96	-126	0,49

- AMP - 2-ammino-2-metil-1-propanolo
- EG – glicol etilenico
- PrOH - 1 propanolo

Dato che la presenza dell'acqua può influire in maniera negativa sull'esito degli esperimenti, soprattutto nella fase di desorbimento [3], sono stati utilizzati reattivi anidri. Poiché tutti i tre reattivi sono igroscopici la soluzione è stata preparata in camera secca. L'ammina - AMP è solida a temperatura ambiente, quindi è stato necessario riscaldare la bottiglia con reattivo a circa 40°C.

La soluzione è stata preparata miscelando glicole etilenico e 1-propanolo in rapporto 1/1 in volume, e aggiungendo successivamente AMP. Ad esempio per preparare 6 litri della soluzione 3 mol/l di AMP servono 4,29 L della miscela glicole/propanolo e 1,72 litri di AMP pari a 1,60 kg.

Simulazioni a computer del processo di assorbimento hanno evidenziato come il processo limitante tra la diffusione del gas nella soluzione e la cinetica di reazione ammina/CO<sub>2</sub> sia il primo. E' necessario pertanto che il flusso di gas sia forzato a percorrere un percorso più lungo possibile all'interno del serbatoio, al fine di aumentare il tempo di interazione tra CO<sub>2</sub> e ammina. A questo scopo sono stati introdotti i quattro setti tagliati, posti ad altezza rispettivamente di circa 5,5; 11; 16,5 e 21 cm dal fondo del reattore. Il serbatoio risulta diviso in quattro sezioni di ugual volume.

Test idraulici preliminari con biogas che fluiva in acqua hanno evidenziato il percorso del gas e la coalescenza delle bolle di gas (Fig.12). Il gas esce dal diffusore in bollicine di diametro molto piccolo, che tendono a coalescere velocemente tra loro nel percorso di risalita verso il pelo della soluzione, arrivando a formare bolle di circa 5 centimetri di diametro subito prima del rilascio in aria. Le bolle di gas salgono velocemente all'interno del settore, e corrono lungo la faccia inferiore del setto fino al taglio che permette loro di passare al settore superiore.



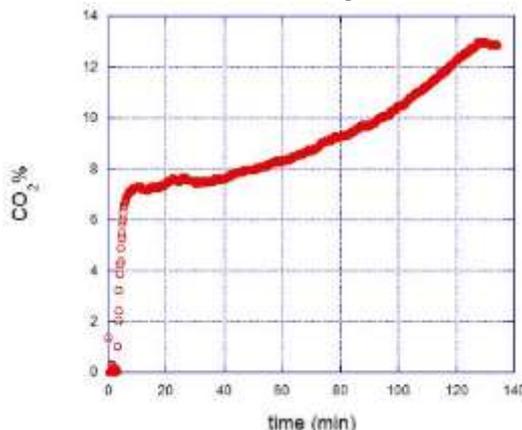
**Figura 12. Distribuzione del biogas sintetico (35% CO<sub>2</sub>) dal diffusore in ingresso al reattore nella soluzione AMP-glicol etilenico-propanolo, con flusso 1,28 L/min**

Test di assorbimento sono stati eseguiti, preliminarmente ai test con biogas reale, con biogas simulato nelle seguenti condizioni:

- gas in ingresso: 35% CO<sub>2</sub> purezza N48, 65% CH<sub>4</sub> purezza N35, da bombola (Air Liquide)
- flusso di gas: 1,28 L/min (0,45 L/min CO<sub>2</sub>, 0,83 L/min CH<sub>4</sub>)
- temperatura del reattore: ambiente (26-30°C)
- soluzione: 3 L di AMP in miscela glicol etilene-propanolo (1:1 in volume)
- concentrazione AMP: 3 moli AMP/L soluzione

la concentrazione di CO<sub>2</sub> in uscita dal reattore era misurata inviando il flusso di gas all’analizzatore di biogas ETG MCA100, calibrato prima di ogni prova con il gas in ingresso; il segnale era registrato con una frequenza di scansione di 10 secondi.

Che un perfetto allineamento dei setti sia necessario è stato evidenziato, involontariamente dal risultato del test mostrato in fig.13; in questo test un angolo di pochi gradi rimasto “libero” nella sovrapposizione dei setti permetteva al gas di salire quasi verticalmente fino al pelo della soluzione. In questa condizione il 7% della CO<sub>2</sub> immessa nel reattore usciva immediatamente senza reagire con l’ammina.



**Figura 13. Test di assorbimento di CO<sub>2</sub> con i setti del serbatoio non perfettamente allineati: il 7% della CO<sub>2</sub> attraversa la soluzione AMP-glicol etilenico-propanolo senza reagire**

La prova del grafico in fig.13, ripetuta modificando il layout del percorso del gas in modo da costringerlo a passare da un settore all'altro lungo la faccia inferiore di ogni setto ha prodotto la curva blu del grafico riportato in fig.14, in cui viene riportata per confronto anche la curva di fig.13 (curva rossa). La frazione di CO<sub>2</sub> che non reagisce in questa seconda prova si è ridotta drasticamente, passando a 1,3%. Le due curve, se traslate verticalmente della differente frazione di CO<sub>2</sub> che non reagisce con le ammine e viene rilasciata immediatamente, risultano perfettamente sovrapponibili.

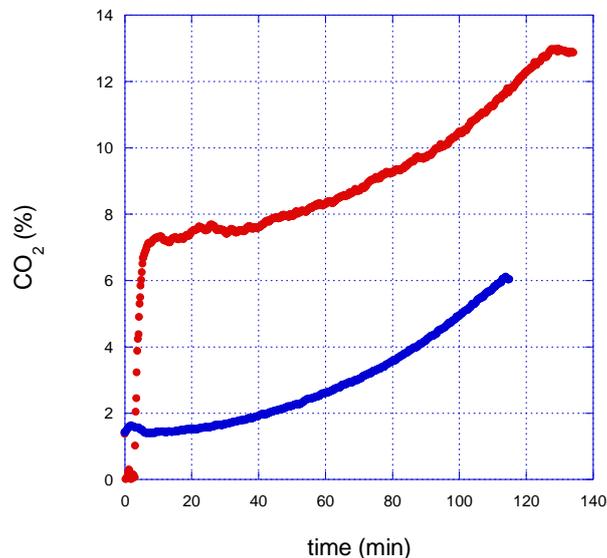


Figura 14. CO<sub>2</sub> rilasciata dalla soluzione AMP-glicol etilenico-propanolo durante le prove con biogas simulato

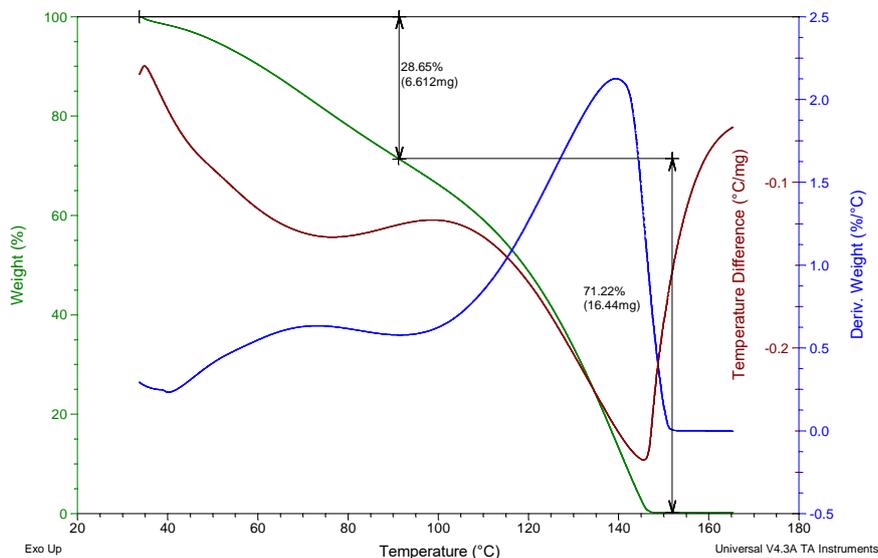
La quantità di CO<sub>2</sub> assorbita durante il test graficato in fig.13, è stata calcolata come:

- CO<sub>2</sub> assorbita (CO<sub>2</sub>A)= CO<sub>2</sub> fluita nel reattore (CO<sub>2</sub>F)- CO<sub>2</sub> rilasciata (CO<sub>2</sub>R)
- CO<sub>2</sub>F= Flusso CO<sub>2</sub>\*durata della prova=FCO<sub>2</sub>\*t<sub>test</sub>= 0,45 L/min\*134 min=60 L
- CO<sub>2</sub> rilasciata= integrale nel tempo della curva acquisita =15,55 L
- CO<sub>2</sub>A= 44,45 L = 88 g (densità: 1,98g/L)

La soluzione è stata pesata dopo l'assorbimento ed il peso è risultato essere di 2611 g, quindi la percentuale di CO<sub>2</sub> assorbita nella soluzione finale (in peso) è 88/2611=3,4%.

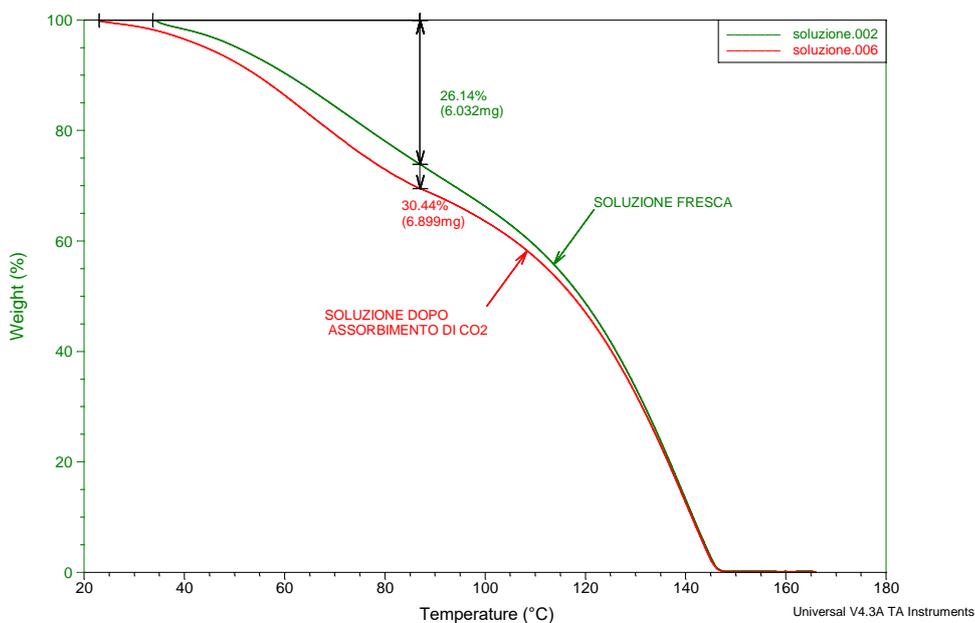
Allo scopo di controllare il comportamento della miscela durante il riscaldamento e la possibilità di determinare il contenuto di CO<sub>2</sub> alla fine del ciclo di assorbimento, la soluzione appena preparata e dopo l'assorbimento di CO<sub>2</sub> è stata analizzata in salita di temperatura. Per le misure termogravimetriche è stato utilizzato un sistema SDT 2960 (TA Instruments). Le analisi sono state condotte nell'intervallo di temperatura 30 – 170°C in flusso di argon di 50 mL/min e con velocità di riscaldamento di 5°C/min. Sono stati utilizzati portacampioni in platino. Come riferimento è stato utilizzato Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il peso è stato calibrato mediante i pesi di calibrazione a corredo del SDT e la temperatura è stata calibrata utilizzando la temperatura di Curie degli appositi standard (Ni e Inconel). Il peso medio del campione variava tra 22 e 23 mg.

Nella figura 15 è presentato il risultato dell'analisi della miscela amminica (AMP/PrOH/EG). Sul grafico si osserva una perdita di peso a due stadi parzialmente sovrapposti accompagnati da effetti endotermici. Tra la temperatura ambiente e circa 90°C evapora il primo componente (28,7%) cioè 1-propanolo e successivamente, insieme, l'AMP e il glicerolo.



**Figura 15. Analisi termica della miscela amminica AMP/PrOH/EG appena preparata. La curva verde è la perdita di peso (TGA), l'azzurra la derivata della TGA, la marrone la differenza di temperatura tra il campione e il materiale di riferimento (DTA)**

Nella figura 16 sono state messe a confronto le curve della perdita di peso (TGA) della soluzione fresca (verde) e di quella che ha assorbito circa il 3,4% di CO<sub>2</sub>. Nella curva TGA della soluzione che contiene CO<sub>2</sub> fino a circa 85-90°C si osserva che il campione perde più peso rispetto alla soluzione fresca. A parità di temperatura la differenza tra le due curve arriva fino a circa il 4,0%, in accordo con il previsto contenuto di CO<sub>2</sub> calcolato in precedenza dalla curva di assorbimento.

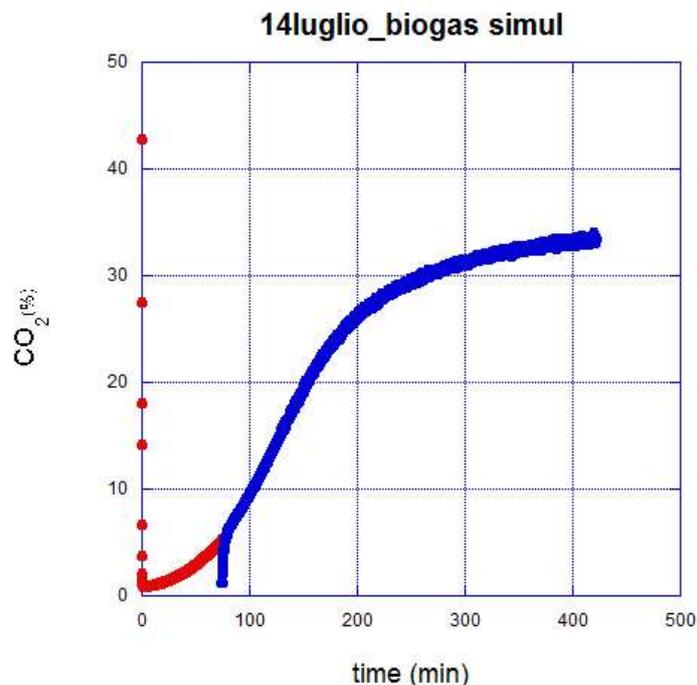


**Figura 16. Curve della perdita di peso della soluzione fresca (verde) e di quella contenente CO<sub>2</sub>**

In due test l'assorbimento della CO<sub>2</sub> sono stati portati fino alla saturazione della soluzione (35% di concentrazione di CO<sub>2</sub> nel flusso 1,28 L/min, di biogas sintetico, 3 L di soluzione di ammine). Questi test avevano un duplice scopo:

- Creare curve complete di adsorbimento utilizzabili per il fit con le curve prodotte dalla simulazione, che permettessero di validare le assunzioni su cui è stato costruito il modello e i parametri utilizzati dallo stesso; i risultati di tale attività sono illustrati nel report relativo
- Calcolare il loading del sistema, cioè la quantità totale di CO<sub>2</sub> che la soluzione AMP-glicol etilenico-propanolo è in grado di assorbire; tale valore, pur non influenzando il progetto del sistema di upgrading che si limita a lavorare reversibilmente nella parte di curva di assorbimento CO<sub>2</sub>ass > 97%, permette di individuare quale reazione chimica sia responsabile dell'assorbimento: la reazione in cui viene assorbita 0,5 moli di CO<sub>2</sub> per mole di ammina con formazione di carbammato di AMP, o la reazione in cui vengono assorbite 1 moli di CO<sub>2</sub> per mole di ammina con formazione di carbonati alchilici, o più verosimilmente una combinazione delle due

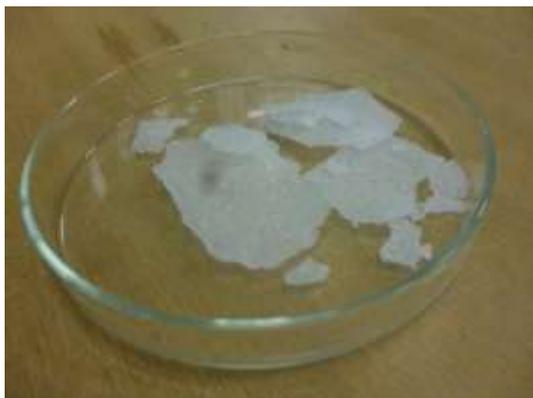
Il primo test a saturazione è stato fermato appena raggiunta la saturazione (fig. 17).



**Figura 17. Concentrazione di CO<sub>2</sub> in uscita dal reattore in un test in cui la soluzione di ammina è stata portata alla saturazione**

La quantità di CO<sub>2</sub> assorbita per mole di ammina è stata calcolata dalla differenza tra il flusso di CO<sub>2</sub> immesso nella soluzione (0,45 L/min\*420 min) = 189 L e l'integrale, nell'intervallo di tempo di durata della prova, della curva di concentrazione di CO<sub>2</sub> in uscita dal reattore, uguale a 117 L. Sono stati assorbiti pertanto 72 L di CO<sub>2</sub>, pari a 3 moli, o a 142 g, di CO<sub>2</sub>. Il loading è pertanto del 34%.

La soluzione esausta è stata sottoposta ad un trattamento termico di 1 ora a 90°C che simulasse la rigenerazione del ciclo continuo assorbimento/rigenerazione; durante il trattamento si è formato un precipitato cristallino solido (fig. 18).



**Figura 18. Cristalli di carbammato di AMP formati nella soluzione esausta sottoposta a trattamento termico a 90°C**

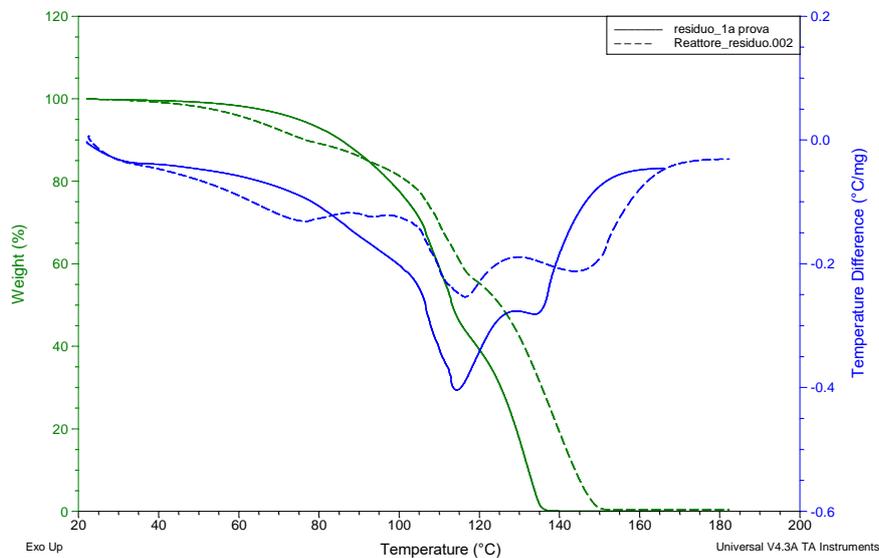
In una seconda prova a saturazione, effettuata riempiendo il serbatoio solo con 22.5L (tre settori riempiti invece che quattro), è stato lasciato fluire il gas per diverse ore dopo la saturazione. Ciò ha comportato la formazione di una sostanza gelatinosa di difficile rimozione (fig.19).



**Figura 19. Il serbatoio di adsorbimento durante la prova a saturazione che ha portato al precipitato solido.**

Allo scopo di identificare come carbammato il residuo solido, entrambi i tipi di deposito sono stati controllati mediante l'analisi termica e confrontati con i dati disponibili in letteratura; inoltre per il campione più cristallino è stato anche calcolato il calore di decomposizione.

Nella figura 20 sono presentate sovrapposte le curve TGA/DTA di entrambi i depositi in funzione della temperatura. La linea tratteggiata riguarda il materiale meno cristallino. L'andamento delle curve è perfettamente in linea con i risultati dell'analisi termica del carbammato di AMP pubblicati da diversi autori [7,8,9]. Il materiale più cristallino si decompone in maniera più netta e a temperature leggermente inferiori rispetto a quello amorfo.

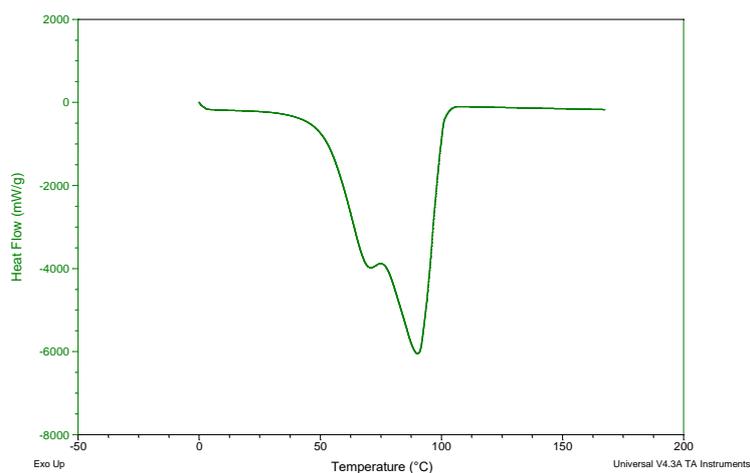


**Figura 20. Curve TGA e DTA dei depositi (carbammato)**

Per una ulteriore conferma la decomposizione del deposito più cristallino è stata anche studiata mediante un calorimetro (Figura 19). E' stato utilizzato il DSC Q100 della TA Instruments. In particolare:

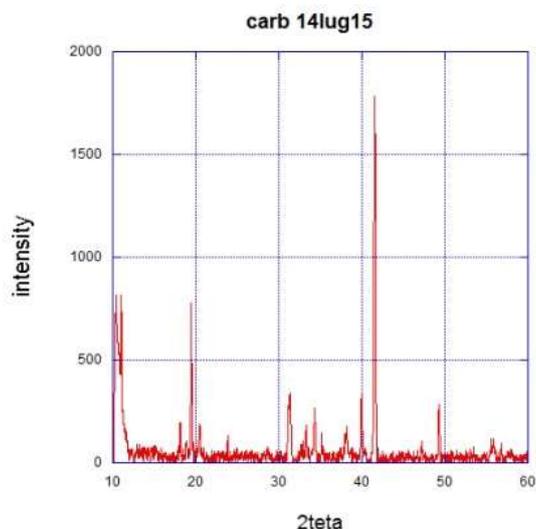
- a temperatura e la costante della cella sono state determinate utilizzando indio,
- la velocità di riscaldamento era di 10°C/min,
- l'effetto termico è stato calcolato utilizzando il programma Universal Analysis versione 2000,
- dato che durante l'analisi si liberano prodotti volatili è stato necessario forare il coperchio della capsula portacampione.

Il flusso di calore calcolato è pari a -242,4 cal/g, il che corrisponde abbastanza bene al valore riportato da Jo [9] -212,4 cal/g (-47,22 kcal/mol); del resto anche la forma del tracciato è praticamente identica.



**Figura 21. DSC del deposito cristallino**

Il deposito cristallino in fig. 19 è stato sottoposto anche ad un'analisi diffrattometrica a raggi X, ma lo spettro ottenuto (fig. 22) non ha potuto essere confrontato con quello del carbammato di AMP ( $C_9H_{22}N_2O_4$ ) non presente nel database; non è tuttavia stato individuato alcun altro composto il cui spettro fosse riconducibile a quello ottenuto.



**Figura 22. Spettro diffrattometrico ai raggi X del deposito cristallino formatosi in fase di rigenerazione della soluzione satura**

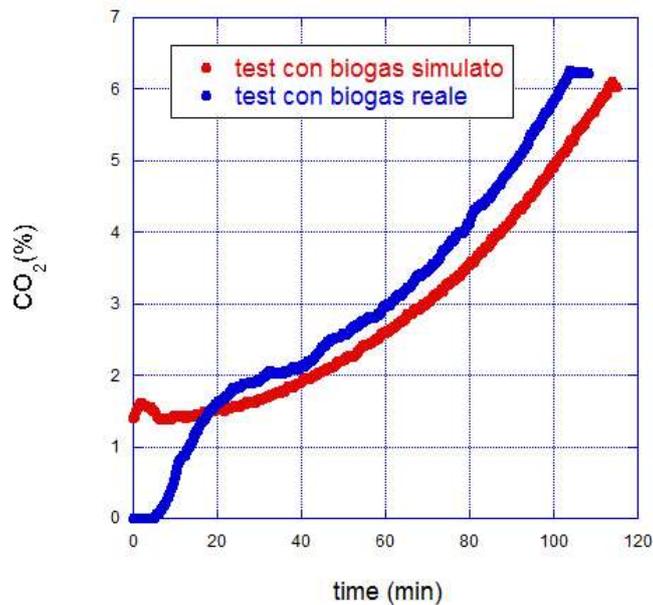
Analisi DSC della soluzione liquida rimanente danno indicazioni dell'impoverimento della soluzione in ammine rispetto al glicol etilenico, coerentemente con l'ipotesi che le ammine si siano legate alla CO<sub>2</sub> a formare il carbammato di AMP. Non è stato invece possibile con questa analisi valutare la perdita di propanolo conseguente alla rigenerazione a 90°C. La soluzione è stata a questo scopo pesata prima e dopo la rigenerazione (2500 g) e una perdita di peso di circa 200 g è stata misurata, superiore al peso di CO<sub>2</sub> assorbita. Non avendo però modo di stimare quanta CO<sub>2</sub> sia stata rilasciata durante la rigenerazione, non abbiamo avuto modo di determinare la quantità di propanolo evaporata durante il trattamento a 90°C.

Il test con il biogas reale proveniente dal DMM6000 è stato effettuato con un flusso di CO<sub>2</sub> analogo a quello dei test con biogas simulato, nelle seguenti condizioni:

- 3 L di soluzione (3 mol ammina/L)
- Altezza della soluzione nel reattore: 22 cm
- Flusso biogas : da 1,2 L/min a 1,0 L/min (decrescita lineare nel tempo)
- Biogas condizionato con refrigeratore a 4°C e desolfatore (0 ppm H<sub>2</sub>S)
- Concentrazione CO<sub>2</sub>: 40%
- Flusso CO<sub>2</sub>: da 0,48 L/min a 0,4 L/min (decrescita lineare nel tempo)
- Temperatura iniziale del reattore 26°C

Il test ha avuto una durata (tempo in cui la concentrazione di CO<sub>2</sub> in uscita dal reattore è passata da 0 a 6%) di circa 100 minuti. Il processo di assorbimento è un processo esotermico; una termocoppia sulla superficie esterna del reattore ha monitorato un aumento di temperatura di 7,8°C, passando da 26°C a 33,8°C al termine della prova.

Il grafico nel tempo della concentrazione di CO<sub>2</sub> in uscita dal reattore, durante la prova di assorbimento con il biogas da DMM6000 è mostrato in fig.23, insieme alla curva della prova con biogas simulato. La curva con biogas reale mostra un andamento molto vicino a quelle con biogas sintetico, dimostrando che la pur ridotta umidità del biogas non influenza il processo di assorbimento.



**Figura 23. Confronto tra le curve di assorbimento della CO<sub>2</sub> con la soluzione AMP-glicol etilenico-propanolo; la curva rossa è stata ottenuta facendo fluire CO<sub>2</sub> da bombola (biogas sintetico), la curva blu è la curva di assorbimento del biogas reale prodotto dal digestore anaerobico**

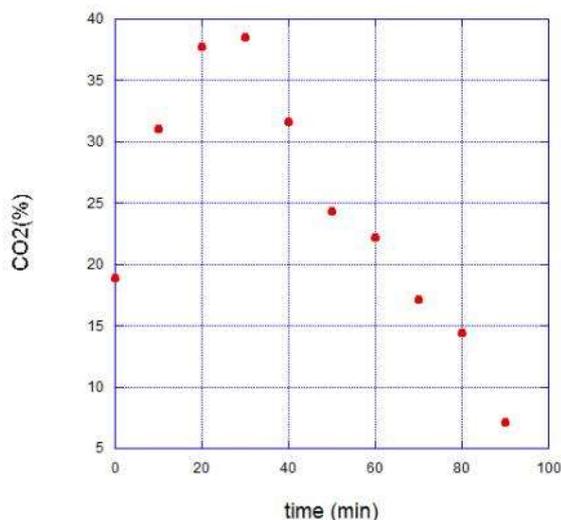
La differente salita della concentrazione di CO<sub>2</sub> nei primi 20 minuti di test è solo dovuta ad un aumento progressivo del flusso nella prova con biogas reale; come detto in precedenza infatti è necessario aumentare la pressione del biogas affinché arrivi a superare la caduta di pressione attraverso il serbatoio di ammine; l'azionamento del compressore al tempo 0 ha portato il flusso da 0 L/min alla portata di 1,2 L/min al tempo t=18minuti. Nel reattore sono passati circa 37,5 L di CO<sub>2</sub>, di cui, calcolando l'area della curva blu in fig.23, ne sono stati rilasciati 1,5; sono stati assorbiti pertanto circa 36 L di CO<sub>2</sub>

La rigenerazione della soluzione è stata effettuata ad una temperatura di 75°C, più bassa di quella nominale di 90°C, per verificare se lo stripping con aria della CO<sub>2</sub> assorbita fosse sufficiente, anche a tali temperature, a mantenere il tempo di rigenerazione sotto 1 ora, tempo a cui in fase di assorbimento si raggiunge il 97% di concentrazione di CO<sub>2</sub> assorbita. Una temperatura di 75°C invece di 90°C limiterebbe notevolmente la perdita di propanolo in fase di rigenerazione. La soluzione veniva fatta fluire per mezzo di una pompa (che prelevava dal basso la soluzione e la reimmetteva nel serbatoio dall'alto) attraverso un riscaldatore a resistenza elettrica, la cui temperatura era mantenuta a 75°C da un termo-controller Watlow mod. EZ-ZONE. Contemporaneamente al flusso della soluzione era immesso nel serbatoio il flusso di aria di stripping, attraverso il diffusore posto sul fondo del serbatoio che in fase di assorbimento della CO<sub>2</sub> immette il biogas nella soluzione AMP-solventi.

Il test è stato eseguito nelle seguenti condizioni:

- Soluzione da rigenerare: 3 L di soluzione che aveva lavorato con biogas reale assorbendo circa 48 L di CO<sub>2</sub>
- T riscaldatore: 75°C
- Flusso di aria: 1 L/min

L'andamento del rilascio della CO<sub>2</sub> nel tempo è mostrato in Fig.24.

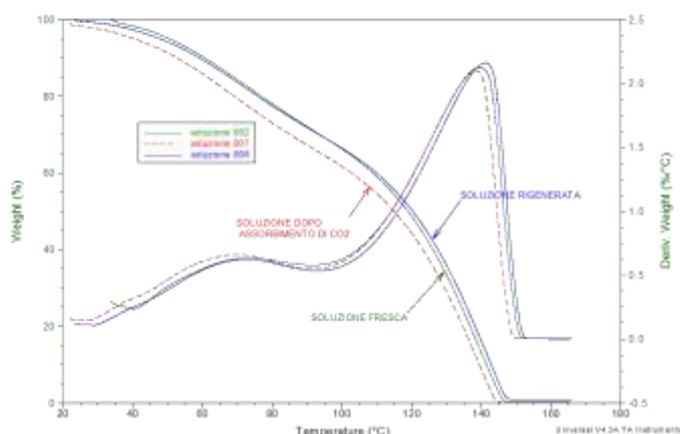


**Figura 24. Grafico della concentrazione di CO<sub>2</sub> nel flusso di aria di stripping in uscita dal serbatoio durante la rigenerazione della soluzione del test di assorbimento graficato in figura 23**

La concentrazione di CO<sub>2</sub> riportata in fig.24 è la concentrazione nel flusso in uscita dal serbatoio, pari a 1 L/min di aria+ flusso CO<sub>2</sub>. Si può pertanto ricavare per ogni punto acquisito il flusso di CO<sub>2</sub> in quell'istante e integrare la curva relativa, ottenendo la quantità totale di CO<sub>2</sub> desorbita: 33,4 L.

E' pertanto necessario, se si vuole effettuare un desorbimento a temperatura di 75°C di durata inferiore a un' ora, aumentare il flusso di aria di stripping a 4-5 L/min. Alla temperatura di desorbimento testata abbiamo rilevato un'evaporazione di propanolo di qualche decina di mL.

La soluzione rigenerata è stata sottoposta ad analisi TGA e DTG. Le curve TGA e DTG della soluzione amminica appena preparata (verde) dopo l'assorbimento di CO<sub>2</sub> (rossa) e rigenerata (azzurra) sono mostrate in Fig.25. Le curve della soluzione fresca e rigenerata inizialmente hanno andamento quasi identico, indice che la soluzione è stata rigenerata quasi totalmente, in accordo con la stima precedente. Si nota inoltre un spostamento del massimo di DTG del secondo stadio della soluzione rigenerata (curva azzurra) verso le temperature più alte, indice di un impoverimento della soluzione di frazione basso bollente (propanolo).



**Figura 25. Curve TGA e DSC della soluzione fresca (curva verde), dopo assorbimento di CO<sub>2</sub> (curva rossa) e dopo il processo di rigenerazione a 75°C**

Un secondo test di rigenerazione di una soluzione che aveva assorbito 48 L di CO<sub>2</sub> è stato eseguito, sempre a temperatura di 75°C, con un flusso di aria di stripping di 4,6 L/min. In queste condizioni la CO<sub>2</sub> rilasciata dopo 70 minuti è pari al 90%; è necessario pertanto aumentare la temperatura a 85-90°C per avere una rigenerazione completa nei tempi di progetto.

### 3 Conclusioni

Il trattamento del gas in uscita dal digestore, in particolare la sua desolforazione e up-grading a biometano, è stato realizzato per mezzo di due prototipi, progettati basandosi sui risultati ottenuti in precedenza su sistemi di dimensioni ridotti. I prototipi sono stati testati separatamente e contemporaneamente a cascata sul biogas reale del DMM6000, di flusso 1.5-2 L/min, e composizione  $\text{CH}_4=60\%$ ,  $\text{CO}_2=40\%$ , concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$  circa 400 ppm. I risultati ottenuti indicano che il sistema complessivo di condizionamento può soddisfare i requisiti richiesti. Il sistema di desolforazione, per la sua estrema semplicità ed efficienza, è stato immediatamente scalabile alla taglia necessaria per il DMM6000, e ha permesso di operare con un abbattimento completo di  $\text{H}_2\text{S}$  per circa 10 ore, con soli 6 grammi di carbone attivo. I test eseguiti, rendendo il biogas adeguato ai successivi trattamenti di up-grading, dimostrano che il sistema di desolforazione selezionato si comporta come un perfetto abbattente di  $\text{H}_2\text{S}$ . Le capacità esibite permetterebbero di lavorare in totale assenza di  $\text{H}_2\text{S}$  per circa un mese nelle seguenti realistiche condizioni operative:

- Quantità di carbone: 1500g
- Flusso di biogas: 8L/min
- Concentrazione  $\text{H}_2\text{S}$ : 450ppm

Il sistema è scalabile a taglie maggiori, semplicemente scalando la quantità di carbone in funzione del flusso di gas da purificare.

Il sistema di up-grading con soluzioni di ammina in soluzione organica ha necessitato di un progetto più complesso di ottimizzazione; il prototipo è stato progettato e testato. Test delle fasi di assorbimento e desorbimento separate hanno permesso di confermare la possibilità di operare come da specifiche. In particolare è stata validata la possibilità di rigenerare la soluzione amminica a temperatura di  $90^\circ\text{C}$ .

## 4 Riferimenti bibliografici

1. G. Monteleone, M. Carewska, R. Ciccoli, M. De Francesco, S. Galli, P. Gislón, M. Granati, M. Graziadio, "Abbattimento dell'H<sub>2</sub>S e upgrading di un biogas proveniente da digestione anaerobica degli scarti di una mensa aziendale", Report RdS/PAR2013/248, settembre 2014
2. P. Gislón, G. Monteleone, M. Graziadio, M. Carewska, M. De Francesco "Optimization of H<sub>2</sub>S removal from a biogas stream", presentato alla EMR (Energy & Materials Research Conference), 25-27 febbraio 2015, Madrid, Spagna
3. P. Gislón, G. Monteleone, S. McPhail, "Biogas purification: DMS removal", presentato alla EMR (Energy & Materials Research Conference), 25-27 febbraio 2015, Madrid, Spagna
4. S. Lai, F. Mani, M. Passaponti, P. Stoppioni "Studio dei processi chimico-fisici di upgrading del biogas a biometano con separazione di CO<sub>2</sub> mediante assorbimento con soluzioni amminiche in solvente organico". Report RdS/2013/169
5. F. Barzagli, S. Lai, F. Mani, S. Stoppioni "Novel non-aqueous amine solvents for biogas upgrading" *Energy & Fuels*, 28 (8), 5252-5258, 2014
6. F. Barzagli, F. Mani, M. Peruzzini "Efficient CO<sub>2</sub> absorption and low temperature desorption with non-aqueous solvents based on 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)" *Int. Journal of Greenhouse Gas Control*, 16, 217-223, 2013
7. Muhammad Hasib-ur-Rahman and Faiçal Larach, CO<sub>2</sub> Capture in Alkanolamine-RTIL Blends via Carbamate Crystallization: Route to Efficient Regeneration, *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 11443-11450
8. H. Svensson, Ch. Hulteberg, H. T. Karlsson, Precipitation of AMP carbamate in CO<sub>2</sub> absorption process, *Energy Procedia* 63 (2014) 750 – 757
9. Eunhee Jo, Young Ho Jhon, Sang Beom Choi, Jae-Gu Shim, Jun-Han Kim, Ji-Hyun Lee, In-Young Lee, Kyung-Ryong Jang and Jaheon Kim, Crystal Structure and Electronic Properties of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP) Carbamate, Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications This journal is (c) The Royal Society of Chemistry 2010

## ALLEGATO A

### A.1 Elenco apparecchiature

Con riferimento allo schema di fig. 7 (fig. 33 rapporto 2014) l'impianto di assorbimento ad ammine è costituito dalle seguenti apparecchiature:

- S-1 Guardia idraulica in dotazione al digestore
- S-2 Serbatoio di misurazione della pressione per la regolazione del compressore K-1  
Materiale: plastica  
Volume : 1 litri  
Bocchelli: entrata gas, uscita gas, alloggiamento sensore di pressione
- A-2 Colonna di assorbimento/rigenerazione (Fig. 8)  
Materiale: vetro  
Dimensioni: 150 mm (d); 330 mm (h)  
Volume totale: 5,83 litri  
Diaframmi: n. 4, area di passaggio = 25%, materiale = teflon  
Distanza tra i diaframmi = 50 mm  
Volume soluzione assorbente = 3 litri  
Concentrazione AMP = 3 molare  
Solvente: Glicol etilenico : Propanolo = 1 : 1  
Altezza liquido dal fondo = 225 mm  
Riempimento = altezza liquido/altezza colonna = 75%  
Bocchelli: 3 bocchelli da ½" NPTF (2 sulla flangia superiore)
- A-3 Vedi A-2 fatto salvo i bocchelli (5 bocchelli da ½" NPTF (3 sulla flangia superiore)
- E-1 Deumidificatore biogas (foto per Fig XXX4)  
Materiale : Duran® glass (body), PTFE (head/volume displacer)  
Marca e tipo ANKERSMID Compressor gas cooler type ACC 402  
Servizio: condensazione umidità nel biogas (4 °C)  
Connessioni : 1/4" NPTF (gas inlet/outlet), GL25-4/6mm (condensate outlet).  
Capacità frigorigena ≈ 955 kJ/h  
Potenza: 230 VA
- E-2 Scambiatore di calore a piastre acqua/ammine  
Materiale : acciaio inox  
Marca e tipo: Alfa Laval – Alfanova 27-34H (3/4"-1")  
Servizio: Raffreddamento soluzione amminica da 90°C a 30°C  
Potenza richiesta = 0,7 kW  
Calore da scambiare per batch = 0,11 kWh  
Mezzo di raffreddamento = acqua di rete T = 18°C
- E-3/E-4 Scambiatore di calore in vetro (foto)  
Materiale : vetro  
Marca e tipo: Sigma Aldrich Joint: ST/NS14/20  
Servizio: condensazione GE presente nel biogas/gas di lavaggio (circa 30°C)  
Mezzo di raffreddamento = acqua di rete (T = 18°C)

**Figura A1 –  
Condensatore  
su Biometano**



- R-1 Riscaldatore elettrico per liquidi  
Marca e tipo UCI 104829 5/8x6 (RS 724-2214)  
Servizio: Riscaldamento soluzione amminica da temperatura ambiente a 90°C  
Potenza = 400 W  
Calore da scambiare per batch = 0,12 kWh  
Alimentazione = 220 V
- P-1 Pompa di circolazione ammine  
Materiale: PVDF (testa), FFPM (valvole, gasket), PTFE-coated (diaframma)  
Marca e tipo: KNF – NF 600 TTDCB (Brushless DC motor)  
Alimentazione = 24 Vdc - 50 W -  
Portata = 6 L/min  
Prevalenza = 0,10 MPa = 1 bar
- V-1 Elettrovalvola a 3 vie  
Materiale : acciaio inox  
Tipo e marca : Anderson WE31-DTD01-T3-A  
Alimentazione = 24 V
- V-2, V-3, V-4, V-5, V-6 Vedi V-1
- K-1 Soffiante a membrana  
Materiale Teflon (diaframma), Viton (valvole)  
Marca e tipo: KNF N 86 KNDCB  
Alimentazione = 24 V  
Portata = 6 L/min  
Massima pressione = 2,4 barg
- A.2. Sempre facendo riferimento allo schema di impianto la strumentazione installata è la seguente:
- AIC-1 Analizzatore di CO<sub>2</sub> on line  
Marca, tipo e caratteristiche: Vaisala, 0-5%CO<sub>2</sub>, uscita 4-20 mA/0-0V (GMM110-1K1N0A2A1N0B)  
Intervallo di misura : 0-5%  
Dotato di uscita digitale per alta concentrazione (≈3%) che indica la fine della fase di assorbimento
- AIC-2 Analizzatore di CO<sub>2</sub> on line  
Marca, tipo e caratteristiche: Vaisala, 0-10%CO<sub>2</sub>, uscita 4-20 mA/0-10V (GMM110-1L1N0A2A1N0B)  
Intervallo di misura : 0-10%  
Dotato di uscita digitale per bassa concentrazione (≈ 0,1%) la fine della fase di rigenerazione
- FT-1 Totalizzatore biogas  
Marca, tipo e caratteristiche: Schlumberger Ariete 2000 AP G4 (0,04-6 m<sup>3</sup>/h)
- FI-1 Indicatore di flusso del biogas  
Marca, tipo e caratteristiche: Bronkhorst F-101E-AGD-22-V  
Portata di progetto = 10 NL/min - 1 bar
- FIC-2 Indicatore e controllore del flusso di aria di rigenerazione  
Marca, tipo e caratteristiche: Bronkhorst F201E-AGD-22V  
Portata di progetto = 300 NL/h

- TCA-1 Sensore e controllore di temperatura di rigenerazione  
Marca, tipo e caratteristiche : Watlow EZ-Zone (on/off)  
Sensore : T/C tipo T  
Temperatura di progetto = 90°C  
Allarme alta temperatura = 95°C (spegne la resistenza del riscaldatore R-1)
- TCA-2 Sensore e controllore di temperatura del desolforatore  
Marca, tipo e caratteristiche : Watlow EZ-Zone (on/off)  
Sensore : T/C tipo J  
Temperatura di progetto = 120°C
- TI-2/3 Indicatori di temperatura della soluzione amminica  
Sensore : T/C tipo T  
Intervallo : 0-100°C  
Lettura su data logger Yogokawa CX-2000
- PIC-2 Indicatore/trasduttore di pressione biogas (lato digestore)  
Marca, tipo e caratteristiche: Dwyer 605-30 0-75 mbar (differenziale)  
Pressione (set point) = 50 mm H<sub>2</sub>O