



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Alimentazione di celle a carbonati fusi con biogas:
sperimentazione dei processi e progettazione di un sistema
completo digestore/clean-up; prove in cella con gas simulati,
con componenti sia tradizionali che innovativi
Sistemi di Purificazione - Rapporto Finale

G. Monteleone, M. De Francesco, S. Galli, M. Marchetti, V. Naticchioni

ALIMENTAZIONE DI CELLE A CARBONATI FUSI CON BIOGAS: SPERIMENTAZIONE DEI PROCESSI E PROGETTAZIONE DI UN SISTEMA COMPLETO DIGESTORE/CLEAN-UP; PROVE IN CELLA CON GAS SIMULATI, CON COMPONENTI SIA TRADIZIONALI CHE INNOVATIVI. SISTEMI DI PURIFICAZIONE - RAPPORTO FINALE

G. Monteleone, M. De Francesco, S. Galli, M. Marchetti, ENEA
V. Naticchioni, Università di Roma "La Sapienza" – Dip. Ing. Chimica, Materiali e Ambiente

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con utilizzo di biogas e biomasse

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

INDICE

- 1. Obiettivi del progetto**
- 2. Principali risultati raggiunti**
- 3. Progettazione del sistema di purificazione**
- 4. Conclusioni e sviluppi futuri**

1. Obiettivi del progetto

C. Alimentazione di celle a carbonati fusi con biogas: sperimentazione dei processi e progettazione di un sistema completo digestore/clean up; prove in cella con gas simulati, con componenti sia tradizionali che innovativi.

A partire dai risultati ottenuti durante il 1° anno, si procederà nello sviluppo dei sistemi alimentati con biogas attraverso le seguenti attività:

- sperimentazione del processo di digestione anaerobica per miscele frazione organica deirifiuti solidi urbani/reflui zootecnici, con determinazione della configurazione ottimale del reattore e dei parametri di funzionamento (temperature, composizione della miscela utilizzata,..) da impiegare per procedere allo scale up;
- **studio del sistema di clean-up e individuazione, attraverso prove in laboratorio, del sistemadi clean up più adatto per la purificazione del biogas; prove di catalizzatori commerciali e sintesi di nuovi catalizzatori;**
- **progettazione di un sistema digestore / clean-up in scala laboratorio;**
- prove in cella con componenti tradizionali alimentati con gas simulante quello proveniente dalla catena biodigestore / clean-up / reformer, con composizione basata su dati di letteratura; determinazione dei limiti delle impurezze accettabili per la cella;
- prove in cella degli anodi rivestiti con composti in grado di fissare lo zolfo, preparati durante il 1° anno, sia con gas di composizione standard che con quello proveniente dalla catena biodigestore / clean-up / reformer.

Risultati/Deliverable intermedi (Settembre 2009)

Definizione della configurazione e dei parametri ottimali di funzionamento di un digestore anaerobico di miscele di reflui zootecnici e frazione organica dei residui urbani. Definizione dei limiti delle impurezze tollerabili in cella a carbonati fusi, attraverso prove in monocella con gas simulati. Rapporto tecnico.

Risultati/Deliverable Finali

- Sintesi di un catalizzatore idoneo all'abbattimento delle impurezze presenti nel biogas;
- progetto del sistema di clean-up più adatto per la purificazione del biogas, tenuto conto dei limiti di impurezze accettabili per la cella;
- verifica delle prestazioni degli anodi innovativi in presenza di contaminanti, con miglioramento del processo di ricopertura degli stessi;
- progetto di un sistema digestore / clean-up in scala laboratorio;
- rapporti tecnici sui risultati sopra elencati.

Principali collaborazioni: Università di Roma "La Sapienza", Università di Napoli "Federico II, Università di Perugia, Università di Salerno
Durata: Aprile 2009 - Marzo 2010.

Come presentato nel il 1° rapporto intermedio (febbraio 2010), la prima fase del progetto ha previsto un'analisi bibliografica rivolta allo studio dei principali processi di purificazione del biogas (da digestione anaerobica di reflui zootecnici) per l'alimentazione di una cella a combustibile a carbonati fusi, con lo scopo di individuare e selezionare i più idonei all'abbattimento di composti solforati presenti.

La seconda fase si è occupata di studiare sperimentalmente materiali e processi per l'abbattimento dell'H₂S, con l'obiettivo di giungere ad una progettazione di massima di un desolforatore in scala da laboratorio.

Le attività sperimentali sono state condotte in parallelo da ENEA, dal Dipartimento di Ing. Chimica ed Alimentare dell'Università di Salerno e dal Dipartimento di Ing. Chimica dell'Università di Napoli "Federico II". Ogni gruppo ha condotto nei propri laboratori delle campagne sperimentali, nello specifico così suddivise:

- ENEA si è occupata dello studio sperimentale del processo di adsorbimento dell'H₂S su carboni attivi, in assenza di ossigeno;
- L'Università di Salerno (UNISA) ha approfondito lo studio sperimentale del processo di ossidazione dell'H₂S;
- L'Università di Napoli (UNINA) ha studiato il processo di adsorbimento di H₂S su diverse tipologie di materiali quali carboni attivi e zeoliti, tal quali o modificati con l'aggiunta di elementi metallici, con lo scopo di selezionare i materiali con la più elevata capacità adsorbente ed una buona stabilità a ripetuti cicli di adsorbimento-rigenerazione.

Il progetto si è avvalso anche della collaborazione del Politecnico di Milano (POLIMI), Istituto Giulio Natta, attraverso il conferimento di un incarico di ricerca sul tema "Individuazione di catalizzatori da impiegare nei sistemi con celle a combustibile a carbonati fusi alimentati da biogas"

I risultati prodotti da ENEA, UNISA, UNINA e POLIMI sono riportati rispettivamente negli allegati 1, 2, 3 e 4 al presente rapporto.

I dati ottenuti sperimentalmente dai vari gruppi, insieme a considerazioni tecnico-economiche (semplicità di realizzazione e gestione dell'impianto, presenza o meno di recuperi termici, ecc) hanno portato a proporre, con relativa progettazione di massima, due configurazioni possibili per il sistema di purificazione in studio. Detta progettazione è riportata nel presente rapporto (cap. 4).

2. Principali risultati raggiunti

2.1 Screening su carboni attivi commerciali nel processo di adsorbimento di H₂S

Tale attività è stata condotta principalmente da ENEA con lo scopo di studiare i fenomeni del meccanismo del processo di adsorbimento dell'H₂S e di valutare l'idoneità di alcuni carboni commerciali, riportati in Tab.1.

Tab. 1 – Carboni Attivi Commerciali

	<i>SV 40</i>	<i>SI30K</i>	<i>RGM-3</i>	<i>Carbone Acido</i>
<i>Ditta produttrice</i>	SICAV	SICAV	Norit	MERCK
<i>Tipologia</i>	Carbone Attivo Vergine	Carbone Attivo Impregnato (KOH 10%)	Carbone Attivo con Sali (Cu ⁺² , Cr ⁺⁶)	Carbone Attivo Acido
<i>Composizione da specifica fornitore</i>	n.d.	KOH 10%	Cu ^{II} < 8% Cr ^{VI} < 4%	n.d.
<i>Composizione qualitativa - XRF</i>	S, Fe, Al	K, Fe, Al	Cu, Cr, Ca, Mo, Fe	Fe

Lo screening iniziale (le cui condizioni operative ed i risultati sperimentali sono contenuti nell'All. 1) ha mostrato come tutti i carboni testati hanno un'efficienza di abbattimento dell'H₂S del 100%, consentendo di ottenere correnti di gas in uscita dal letto adsorbente con contenuti di H₂S pari a 0 ppm, fino al momento in cui si raggiunge il punto di breakthrough. Mentre, in termini di capacità adsorbente (definita come g H₂S/g carbone), il carbone RGM3 è risultato il migliore, con un valore massimo pari a circa 4.5%.

Il carbone con le migliori prestazioni di adsorbimento è stato successivamente testato in diverse condizioni operative e sottoposto a rigenerazione ottenendo informazioni necessarie alla successiva progettazione del sistema di purificazione.

2.1.1 Sintesi di nuovi materiali

In parallelo allo studio dei carboni commerciali, ENEA si è dedicata alla sintesi di nuovi materiali, con l'obiettivo di ottenerne uno che possa garantire la rimozione di H₂S a partire da bassissime concentrazioni (1-5 ppm), che abbia funzione di trappola in caso di concentrazioni anomale transitorie e che nel contempo sia rigenerabile al 100%. In prima battuta, sulla base di ricerche fatte in letteratura e di esperienze pregresse, si è scelto di utilizzare oro metallico finemente disperso su differenti supporti (tutte le informazioni sulla sintesi e la preparativa sono contenute nell'all. 1)

Partendo da queste considerazioni sono stati prodotti 2 materiali contenenti Au nanometrico:

- 1) Au-Merck (5 wt%): Oro metallico depositato per impregnazione su carbone attivo acido ad elevata area superficiale.
- 2) Au-SBA-15 (1.7 wt%): Oro metallico depositato per impregnazione su silicato mesoporoso sintetizzato appositamente con elevata area superficiale.

I test di adsorbimento condotti non hanno dato i risultati sperati, mostrando in particolare per tali materiali una bassa capacità di adsorbimento, inferiore a quella ottenuta con i carboni commerciali, e difficoltà di rigenerazione (l'unico metodo efficace si è dimostrato quello per via elettrochimica).

A valle dunque di tali risultati sono stati studiati nuovi materiali, in particolare si sta attualmente investigando rame, con differente granulometria, ricoperto di argento mediante electroless deposition. I primi test sperimentali (velocità spaziali 20000 h^{-1}) hanno dato buoni risultati. Prove sono ancora in corso per permettere di valutare con esattezza i valori di capacità di adsorbimento ottenibili. Anche la rigenerazione del materiale, in soluzione di NaBH_4 (20 wt%), condotta a temperatura ambiente, è avvenuta con successo.

Sulla base delle prime informazioni ottenute, si è ipotizzato di utilizzare tale materiale nel secondo stadio del processo di purificazione proposto (cap. 4.).

2.2 Screening di materiali commerciali vs il processo di ossidazione di H_2S

Lo stesso approccio seguito per il processo di adsorbimento è stato adottato per lo studio della reazione di ossidazione selettiva dell' H_2S , condotto principalmente da UNISA, utilizzando come catalizzatori una serie di materiali, riportati di seguito.

Carboni attivi:

1. NORIT RGM3 carbone attivato con vapore ed impregnato con sali di Cu(II) e Cr(IV)
2. SICAV SV40 carbone vergine attivato con vapore
3. SICAV SI30K carbone impregnato con KOH (10% in peso)
4. MERCK carbone acido

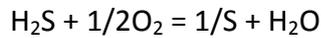
Ossidi metallici:

1. CeO_2 (Aldrich)
2. TiO_2 (Millenium)
3. Al_2O_3 (BASF, fornito da ENEA)
4. CuO-MnO_2 (Sud-Chemie, fornito da ENEA)

Sono stati provati anche i seguenti ossidi misti a base di ferro: CuFe_2O_4 (Aldrich), $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{Zn}$ (Aldrich), $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Aldrich), $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Aldrich), $\text{Fe}_2\text{NiO}_3\text{Zn}$ (Aldrich). In aggiunta è stato utilizzato un ossido misto a base di ferro e di cromo $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ preparato in laboratorio per coprecipitazione.

Inoltre catalizzatori a base di vanadio sono stati sintetizzati *ad hoc* a partire da supporti commerciali quali, CeO₂ (Aldrich), CuFe₂O₄ (Aldrich), TiO₂ (Millenium), Al₂O₃ (BASF). Per tutti i campioni si è deciso di utilizzare un carico di vanadio pari al 2.55% in peso espresso come V₂O₅.

La reazione di ossidazione catalitica è riportata di seguito:



Temperatura e catalizzatore utilizzato influenzano il meccanismo e la selettività del processo.

Nello specifico le prove sperimentali sono state condotte variando la temperatura di reazione tra 50 e 250 °C, variando il rapporto molare O₂/H₂S tra 0.4 e 0.5, con velocità spaziale tra 15000 e 45000 h⁻¹.

In generale è necessario sottolineare che l'ossidazione selettiva presenta una conversione tra il 90 ed il 100% che aumenta all'aumentare della temperatura. Parimenti all'aumentare della temperatura si osserva un aumento della selettività ad SO₂. A T = 50°C non si osserva formazione di SO₂. Anche il rapporto O₂/H₂S influenza la selettività dell'SO₂, che diminuisce al diminuire di detto rapporto.

Tra i numerosi materiali testati i migliori risultati li ha dati il catalizzatore a base di V₂O₅ supportato su CeO₂, il quale è stato selezionato per la progettazione del sistema di purificazione.

2.3 Caratterizzazione delle proprietà adsorbenti

Il gruppo di UNINA all'interno del progetto si è occupato principalmente di studiare la messa a punto di tecniche e metodologie sperimentali da adoperare per la caratterizzazione di proprietà adsorbenti di materiali di impiego nei processi di desolfurazione sopra descritti (in allegato 3 sono riportati i dati sperimentali ottenuti).

Durante la prima fase dell'attività alcune classi di materiali sono state selezionate come le più efficienti nello studio dei processi di adsorbimento ed ossidazione selettiva dell' H₂S (ossidi metallici, i carboni attivi, le zeoliti e l'allumina attivata). Tali materiali nella seconda fase del progetto sono stati caratterizzati sperimentalmente come proprietà tessiture, chimiche di superficie e di bulk, e di adsorbimento.

Dalle misure di area superficiale effettuate sui campioni in esame è emerso che i materiali dotati di maggiore area superficiale risultano essere le zeoliti e i carboni attivi. Tali materiali sono stati ritenuti pertanto idonei ad una indagine più approfondita, effettuata mediante misure di adsorbimento di acqua e idrogeno.

Inoltre a valle dei primi risultati sperimentali ed in linea con quanto emerso dallo studio bibliografico condotto nella prima fase del progetto, nuovi materiali zeolitici sono stati acquisiti e modificati (mediante scambio ionico ed impregnazione sottovuoto) per l'inserimento di gruppi Cu o ZnO, che molto bene si prestano all'adsorbimento chimico dell'H₂S. In tab. 2 si riportano alcune delle zeoliti modificate.

Tab. 2 – Zeoliti modificate

Zeolite	Sale	Quantità soluzione salina	pH a Tamb	
			prima dello scambio	dopo lo scambio
4A	Cu(NO ₃) ₂ * 2.5 H ₂ O	300cc/0.1M	4.21	4.83
4A	Zn(NO ₃) ₂ * 6H ₂ O	300cc/0.1M	5.50	5.87
13X	Cu(NO ₃) ₂ * 2.5 H ₂ O	300cc/0.1M	4.21	4.97
13X	Zn(NO ₃) ₂ * 6H ₂ O	300cc/0.1M	5.50	5.96

Da prove di adsorbimento di H₂O effettuate su due zeoliti (MSC354 e 13X/ZnO) è emersa la maggiore capacità adsorbente di tali materiali rispetto al carbone attivo Norit RGM3.

3. Progettazione del sistema di purificazione

A valle delle analisi condotte sui risultati sperimentali sono state fatte le seguenti considerazioni:

- I carboni attivi utilizzati come adsorbenti in un processo di rimozione di H₂S in assenza di ossigeno, hanno mostrato un'efficienza di rimozione dell'H₂S del 100% fino al raggiungimento del proprio punto di breakthrough;
- La capacità di adsorbimento dei vari carboni si attesta a valori intorno a pochi punti percentuali, alle diverse condizioni operative. La massima capacità adsorbente è mostrata dal carbone NORIT RGM3 (carbone attivo impregnato con sali Cu⁺², Cr⁺⁶), nella rimozione di 50 ppm di H₂S da una corrente di azoto, ad una velocità spaziale pari a 1500 h⁻¹ (velocità spaziale GHSV definita come rapporto tra portata di gas da trattare e volume di materiale adsorbente);

- La velocità spaziale influenza notevolmente il processo di adsorbimento e quindi la capacità adsorbente del materiale, che comincia ad avere valori apprezzabili solo per $GHSV \simeq 1500 \text{ h}^{-1}$.
- Gli ossidi metallici hanno mostrato che l'efficienza di rimozione dell' H_2S , mediante ossidazione selettiva (90÷100%) migliora all'aumentare della temperatura. Parimenti all'aumentare della temperatura si osserva un aumento della selettività ad SO_2 . A $T = 50^\circ\text{C}$ non si osserva formazione di SO_2 . Anche il rapporto $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ influenza la selettività dell' SO_2 , che diminuisce al diminuire di detto rapporto.
- Il processo di adsorbimento su carboni attivi è condotto a temperatura ambiente in assenza di ossigeno. L'ossidazione selettiva dell' H_2S con ossidi metallici ad alta temperatura (50÷250°C), in presenza di ossigeno.

Sulla base di quanto sopra, mantenendo l'approccio di un processo di purificazione a due stadi, si sono ipotizzate due diverse configurazioni:

Configurazione A

Primo stadio con carboni attivi commerciali, non rigenerabili.

Secondo stadio con metallo nobile supportato su carbone o materiale mesoporoso, rigenerabile.

In fig. 1 è riportato lo schema a blocchi del sistema di purificazione a due stadi proposto come configurazione A.

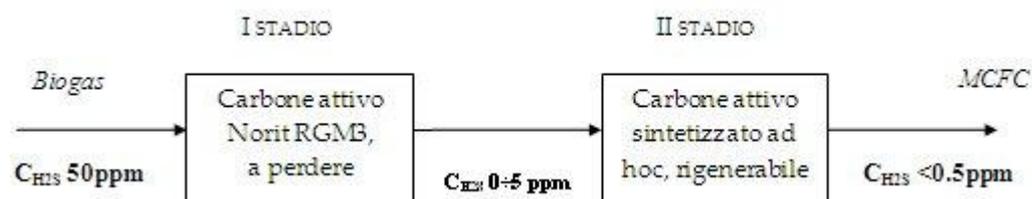


Fig. 1 – Configurazione A per sistema di abbattimento H_2S

Come dimostrato sperimentalmente i carboni attivi hanno un'efficienza di rimozione del 100% fino al punto di breakthrough, che viene però raggiunto abbastanza rapidamente in conseguenza della bassa capacità adsorbente del materiale stesso. La conseguenza della bassa $GHSV$ di lavoro e della bassa capacità adsorbente è un volume elevato di carbone necessario a

rimuovere una definita quantità di H_2S in una corrente di gas entrante. Per cercare di ridurre il volume del carbone si può pensare di “allungarne” il suo tempo di lavoro; in particolare con riferimento si è notato sperimentalmente che le curve di breakthrough, hanno una “salita” piuttosto lenta tale che il tempo necessario per passare da circa 1 ppm a 5 ppm di H_2S in uscita dal carbone è piuttosto elevato. Ipotizzando allora di non sostituire il carbone fino a quando in uscita non sono raggiunti i 5 ppm, il tempo di lavoro e quindi la capacità adsorbente del carbone aumenta. E quindi, il volume di carbone necessario per rimuovere la stessa quantità di H_2S nella corrente entrante si riduce.

A questo punto però è necessario prevedere un secondo stadio che protegga la cella a combustibile rimuovendo i pochi ppm di H_2S che escono dal primo stadio, per questo verrà identificato anche come “trappola”.

Il secondo stadio si ipotizza (attività sperimentali sono ancora in corso) possa essere un nuovo materiale sintetizzato *ad hoc* da ENEA, caratterizzato dalla presenza di un metallo nobile, in grado di adsorbire con elevata selettività anche piccolissime concentrazioni di H_2S , con un’elevata capacità di adsorbimento ed una totale rigenerabilità.

Riguardo la rigenerazione del primo stadio i dati sperimentali confermano quanto riportato in letteratura, ossia che essa per i carboni attivi è solo parziale e che peggiora ad ogni ciclo. Per tale ragione nella progettazione saranno considerati “usa e getta” .

Configurazione B

Primo stadio con ossidi metallici, rigenerabili.

Secondo stadio con carbone attivo commerciale, non rigenerabile.

In fig. 2 è riportato lo schema a blocchi del sistema di purificazione a due stadi proposto come configurazione B.

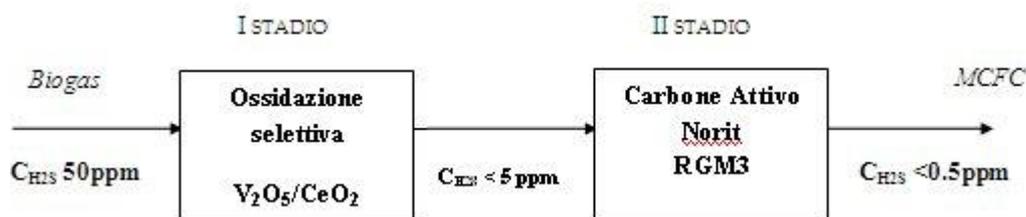


Fig. 2 – Configurazione B per sistema di abbattimento H_2S

I numerosi materiali provati come catalizzatori per il processo di ossidazione selettiva (i risultati sperimentali sono riportati nell'allegato 2) hanno mostrato tutti un comportamento

analogo, con un'efficienza di rimozione dell'H₂S, variabile tra 90÷100%, che migliora all'aumentare della temperatura. Lavorando però ad elevate temperature, aumenta la selettività ad SO₂, quindi il contenuto di SO₂ nella corrente "purificata" dall'H₂S.

Tra i vari proposti, il materiale selezionato è un catalizzatore a base di V₂O₅ supportato su CeO₂, il quale è stato provato a diverse temperature, a diverse concentrazioni di H₂S, a diverse velocità spaziali, con diversi rapporti O₂/H₂S.

Nella configurazione proposta dunque sarà realizzato un primo stadio con ossidazione selettiva. Le condizioni operative saranno tali da minimizzare/eliminare la formazione di SO₂. In tali condizioni l'efficienza di rimozione dell'H₂S non è del 100%. Per rimuovere allora i pochi ppm rimasti è necessario prevedere un secondo stadio che ne garantisca l'abbattimento totale. Si utilizza per questo scopo uno stadio a carboni attivi.

Le prove sperimentali condotte sul processo di ossidazione selettiva hanno dimostrato che l'efficienza di rimozione si mantiene costante al variare della velocità spaziale da 15000 a 45000 h⁻¹. Questo fa sì che lavorando con GHSV pari a 45000 si ottenga una notevole riduzione del volume del reattore (più di un ordine di grandezza rispetto al volume necessario per le condizioni operative del processo di adsorbimento con carboni attivi). Il volume del secondo stadio, pur essendo a carboni attivi, si manterrà comunque ridotto in virtù del fatto che la quantità di H₂S da rimuovere è davvero ridotta (< 5 ppm, contro i 50 ppm nel biogas di partenza).

Riguardo la rigenerabilità dei materiali, come già anticipato, i carboni attivi saranno considerati usa e getta. Gli ossidi metallici, data la struttura mesoporosa, hanno una minore tendenza a "saturarsi" per effetto dello S elementare formatosi nella reazione. Ed in ogni caso, sempre la dimensione dei pori, maggiore rispetto a quella dei carboni, fa sì che lo S elementare sia meno saldamente legato e quindi, se necessario, l'ossido possa essere rigenerato.

E' necessario comunque precisare che prove di lunga durata sui catalizzatori ad ossidi metallici proposti dovranno essere condotte per verificare eventuali tempi di avvelenamento.

3.1 Progettazione sistema di purificazione – configurazione A

La procedura che viene proposta per la stima delle quantità di carbone attivo è una procedura approssimata, normalmente accettata sia dai produttori dei sistemi che dai gestori degli impianti. Essa fornisce risultati che incorporano un margine di sicurezza, la cui entità dipende dalla profondità del letto (letti meno profondi avrebbero un margine di sicurezza inferiore rispetto ai letti di maggiore profondità), dal particolare adsorbato considerato e dalla presenza o meno di impurezze nella corrente da trattare. La procedura approssimata si basa sulla capacità operativa o capacità adsorbente, Co [g inquinante / g adsorbente], calcolata come quantità di inquinante presente nell'adsorbente alla fine del ciclo di adsorbimento. Essa non

deve essere confusa con la capacità all'equilibrio, grandezza che misura la capacità di un carbone attivo vergine quando l'inquinante è rimasto in contatto (ad una temperatura ed ad una pressione parziale costanti) per un tempo sufficientemente lungo da raggiungere le condizioni di equilibrio.

Quindi la capacità adsorbente operativa è una certa percentuale della capacità all'equilibrio; il valore di C_o [g H₂S /g carbone) può essere ottenuto dalla conoscenza delle prestazioni delle unità in funzione. Se non è disponibile alcun valore per la grandezza C_o relativa all'inquinante considerato, la capacità operativa può essere stimata pari al 50% della capacità all'equilibrio.

La capacità operativa, è impiegata per la stima della quantità di carbone attivo necessaria per un adsorbitore a letto fisso in funzionamento discontinuo secondo la relazione:

$$M_c = (m_i/C_o) * t_A \quad (3.1.1)$$

in cui M_c è la massa di carbone attivo richiesta [g], m_i è il carico di inquinante in ingresso [g/min], e t_A è il tempo in cui il letto di carbone lavora in adsorbimento [min] .

Le dimensioni del recipiente che costituisce il letto di adsorbimento dipendono dalla quantità di carbone attivo che deve essere impiegata e dalla velocità superficiale del gas attraverso il letto che deve essere limitata per ottimizzare la fase di adsorbimento. La velocità superficiale desiderata è impiegata per calcolare l'area della sezione trasversale del recipiente contenente il letto perpendicolare al flusso di gas. Una velocità superficiale accettabile è fissata su base empirica, considerando l'efficienza di rimozione desiderata, le dimensioni delle particelle di carbone attivo e la porosità del letto, ed altri fattori. Per carboni commerciali si può far riferimento alle specifiche fornite (valori tipici riportati tra 18 e 26 m/min) . Infine, esiste un limite pratico alle dimensioni del recipiente che influenzano la progettazione, dovuto a vincoli relativi al trasporto dei manufatti. Il diametro dei recipienti raramente supera i 3.5 m, mentre la loro lunghezza è generalmente limitata ai 15 m.

Per portate di gas inferiori a 250 m³/min, caso in cui rientra l'applicazione in esame, è di solito preferibile posizionare i recipienti dei letti di adsorbimento verticalmente piuttosto che orizzontalmente. In questo caso, il diametro del recipiente può essere calcolato dalla portata volumetrica e dalla velocità superficiale dalla relazione:

$$D = \left(\frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot v_b} \right)^{0.5} \quad (3.1.2)$$

In cui D è il diametro dell'adsorbitore [m^3], Q è la portata di gas da trattare [Nm^3/h], v_b è la velocità superficiale del gas [m/min].

L'altezza del recipiente verticale dipenderà principalmente dalla profondità del letto di carbone attivo. Deve essere previsto un volume addizionale al di sotto del letto per il supporto ed al di sopra ed al di sotto del letto per la distribuzione e la separazione della corrente gassosa e per l'accesso all'apparecchiatura. In pratica, ad ogni estremità del letto deve essere prevista un'altezza di 0.3 – 0.5 m per la distribuzione e la separazione del gas.

Data la massa di carbone attivo nel letto, la sua densità apparente ed il diametro del letto (cioè l'area della sezione trasversale normale al flusso), è immediato determinare lo spessore del letto di carbone attivo mediante la relazione:

$$t_b = \frac{M_c \cdot v_b}{\rho_b \cdot Q} \quad (3.1.3)$$

In cui t_b è lo spessore del letto [m], M_c la massa del carbone attivo [g], v_b è la velocità superficiale [m/min] e Q la portata del gas [Nm^3/h].

L'altezza del recipiente verticale è pertanto:

$$L = t_b + t_{dis} \quad (3.1.4)$$

in cui t_{dis} è l'altezza che deve essere resa disponibile.

Dimensionamento 1° stadio – configurazione A: La portata di biogas da alimentare al desolfatore è stata calcolata considerando di dover alimentare una cella a combustibile a carbonati fusi della potenza 1 kW. Considerando il rendimento della cella pari al 40%, il rendimento del reformer pari all'80%, il rendimento dell'unità di desolforazione pari al 98%, il potere calorifico inferiore del metano pari a 9.97 kWh/Nm³ ed il contenuto di metano nel biogas pari al 65-70%, la portata di biogas si ricava dalla seguente equazione:

$$Q_{biogas} = \frac{P_{MCFC}}{x_{CH_4} \cdot PCI_{CH_4} \cdot \eta_{MCFC} \cdot \eta_{ref} \cdot \eta_{des}} \quad (3.1.5)$$

Nel caso in esame la portata di biogas in ingresso all'unità di adsorbimento sarà quindi pari a circa 0.5 Nm³/h. Si farà riferimento ad un biogas con un contenuto di H₂S pari a 50 ppm.

Si utilizzerà come materiale adsorbente il carbone attivo Norit RGM3, che non sarà rigenerato, ma verrà sostituito al termine di ogni ciclo di lavoro. Per il dimensionamento si è ipotizzato un tempo di funzionamento per la cella a combustibile, prima della manutenzione ordinaria, pari a circa 3000 ore. Nel calcolo si considererà un tempo di funzionamento pari al 5% in più per mettersi in condizioni di sicurezza.

Utilizzando l'equazione (3.1.1) è stata calcolata la quantità di carbone necessaria per ogni colonna, facendo riferimento ad una capacità operativa ottenuta sperimentalmente e pari a 4.5%. Il valore ottenuto è pari a 2392 g di carbone attivo.

Il diametro dell'adsorbitore, calcolato secondo l'equazione (3.1.2) prendendo come valore della velocità del gas nella colonna 0.2 m/s (definita dal fornitore del carbone), risulta essere di circa 3 cm.

Per il calcolo dell'altezza del letto e quindi di tutta la colonna si fa riferimento alle equazioni (3.1.3) e (3.1.4) tenendo conto che la densità apparente del carbone attivo è pari a 0.480 g/cm³.

L'altezza del letto risulta dunque di circa 7 m, mentre l'altezza della colonna pari a circa 7.6 m. Il rapporto di snellezza risulta molto elevato, tale che è ipotizzabile pensare ad una configurazione a "spirale" per ridurre l'ingombro della colonna, oppure ad un numero di colonne in serie, di altezza di circa 1 m, collegate tra loro in modo da creare il minimo ingombro. Tutti gli aspetti tecnologici, così come il carico e lo scarico del carbone o della relativa cartuccia saranno studiati e definiti contestualmente alla progettazione di dettaglio di un prototipo.

Data l'altezza elevata del letto catalitico si fa una rapida verifica delle perdite di carico utilizzando la seguente formula, che tiene conto dell'altezza del letto e della velocità superficiale del gas:

$$\frac{\Delta P_{\delta}}{L_{\delta}} = 603.5 \cdot v_{\delta} + 357.5 \cdot v_{\delta}^2$$

Risulta una perdita di carico pari a 0.16 bar.

Dimensionamento II° stadio – configurazione A: Per la progettazione del secondo stadio si utilizzano gli stessi criteri ed equazioni utilizzate per il primo stadio, comportandosi il materiale come un carbone attivo. Le attività sperimentali su tale materiale sono ancora in corso, dunque in base ai primi comportamenti osservati si ipotizza una capacità di adsorbimento pari a circa il doppio rispetto a quella osservata per il carbone RGM3, quindi pari a circa l'8%.

Il contenuto di H_2S da rimuovere sarà al massimo di 5 ppm, la portata di biogas sempre di 0.5 Nm³/h, per un tempo di lavoro di 1000 ore. Nelle 2000 ore precedenti il primo stadio ha lavorato con un'efficienza del 100%

Sulla base di quanto sopra si ottiene una colonna sempre di 3 cm di diametro per un'altezza del letto di 20 cm ed un'altezza totale di 80 cm circa. Tale lo stadio risulta sovradimensionato poiché il calcolo è stato fatto ipotizzando di dover purificare una corrente di biogas con 5 ppm di H_2S , quando in realtà la corrente conterrà un contenuto di H_2S crescente nel tempo da 0 a 5 ppm.

Schema impianto di purificazione – configurazione A. In fig. 3 si riporta lo schema per il sistema di purificazione proposto, sulla base dei dimensionamenti effettuati.

A monte del primo desolfatore è inserito un deumidificatore in virtù dell'elevato contenuto di acqua nel biogas uscente dal digestore. Il primo stadio sarà costituito da un'unica colonna, che potrà essere sostituita durante la fermata della cella a combustibile per manutenzione ordinaria, dopo 3000 h.

E' previsto un rilevatore per la presenza di H_2S all'uscita del secondo stadio, per monitorare che il contenuto di H_2S si mantenga al di sotto del limite massimo tollerato dalla cella a combustibile.

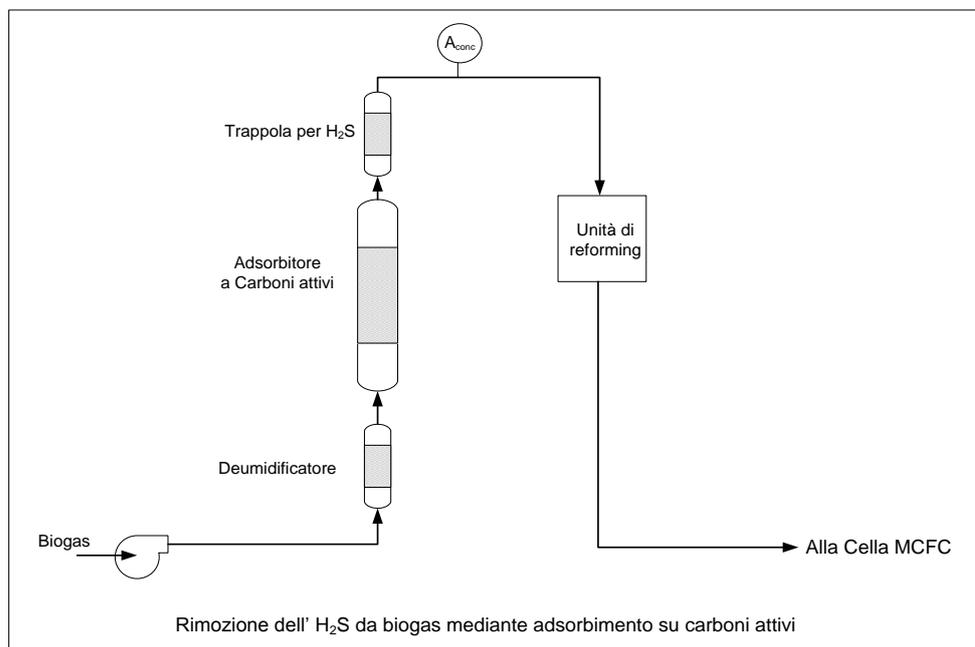


Fig. 3 – Schema proposto per il sistema di abbattimento H_2S , secondo la configurazione A

3.2 Progettazione sistema di purificazione – configurazione B

Dimensionamento 1° stadio – configurazione B: Per la progettazione del reattore di ossidazione selettiva si fa riferimento ai dati sperimentali ottenuti da UNISA. In particolare le

prove condotte confermano che l'efficienza di conversione si mantiene costante nel passaggio della velocità spaziale GHSV da 15000 a 45000. Ovviamente conviene lavorare con GHSV più elevata poiché in tali condizioni si ottiene una riduzione del volume di catalizzatore e quindi una maggiore compattezza del letto.

La portata di biogas da trattare è, analogamente alla configurazione A, quella ricavata dall'equazione 3.1.1, quindi pari a $0.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Considerando $\text{GHSV} = 45000 \text{ h}^{-1}$, il volume del letto catalitico sarà pari a 11 cm^3 .

Si ipotizza di lavorare con pellets di catalizzatore di 3 mm, facendo riferimento alla seguente relazione riportata in letteratura, per la definizione del diametro di un letto catalitico per un PFR:

$$D/d_p > 10 \quad (3.2.1)$$

in cui D è il diametro del reattore, e d_p il diametro della particella di catalizzatore.

Dalla 3.2.1 si ricava un diametro del reattore pari a 3 cm e conseguentemente, dato il volume del catalizzatore necessario, un'altezza del letto pari a 2 cm.

Facendo riferimento all'equazione 3.1.4 un'altezza totale del reattore di $50 \div 60 \text{ cm}$.

Tali calcoli sono stati effettuati in condizioni ideali con l'ipotesi che non ci sia una disattivazione del catalizzatore e che la l'area superficiale esposta si mantenga costante nel tempo. Probabilmente in conseguenza della formazione di S elementare solido, una disattivazione nel tempo potrà intervenire. Per ottenere informazioni sperimentali su tale eventuale comportamento sono necessarie prove di lunga durata, non condotte in questo primo anno di attività. In ogni caso, pur ipotizzando di dover raddoppiare o triplicare la quantità di catalizzatore necessario, la lunghezza del reattore si mantiene comunque al disotto del metro.

Dimensionamento II° stadio – configurazione B: Per la progettazione del II stadio si applicano regole ed equazioni utilizzate nel I stadio della configurazione A, trattandosi di un adsorbimento a carboni attivi. Ciò che cambia è solo la concentrazione dell' H_2S che è in questo caso di soli 5 ppm, in uscita dal I stadio.

Quindi per un secondo stadio a carboni attivi, operante per 3000 h, si ottiene una colonna di adsorbimento con diametro 3 cm ed altezza di circa 120 cm.

Schema impianto di purificazione – configurazione B

In fig. 4 si riporta lo schema per il sistema di purificazione proposto, sulla base dei dimensionamenti effettuati.

A monte del reattore è prevista un'immissione di aria/ossigeno richiesta dalla reazione di ossidazione selettiva. La miscela biogas/ossigeno è poi portata alla temperatura richiesta (max

250 °C) attraverso uno scambiatore in cui il calore può essere fornito dalla cella a carbonati fusi.

Il secondo stadio è una colonna a carboni attivi che lavora a T ambiente o leggermente superiore. Per raffreddare il gas in uscita dal I stadio può non essere necessario uno scambiatore, data la piccola portata. Può essere sufficiente aumentare la lunghezza della tubazione di collegamento tra i due stadi.

E' previsto un rilevatore per la presenza di H₂S all'uscita del secondo stadio, per monitorare che il contenuto di H₂S si mantenga al di sotto del limite massimo tollerato dalla cella a combustibile.

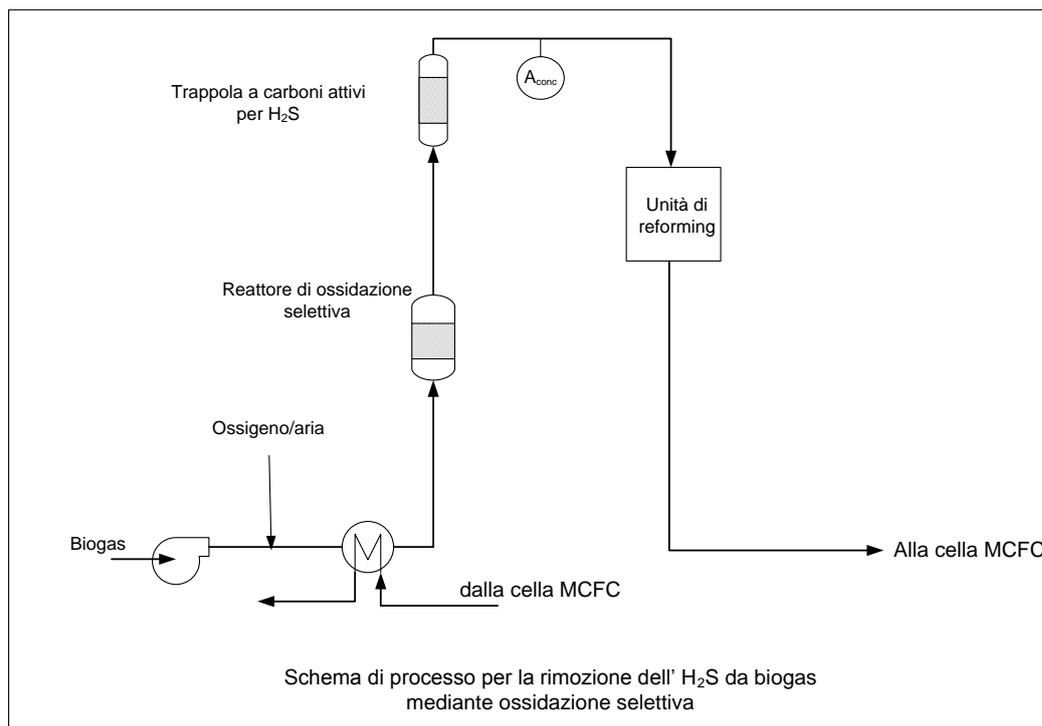


Fig.4 –Schema proposto per il sistema di abbattimento H₂S, secondo la configurazione B

5. Conclusioni e sviluppi futuri

Con riferimento agli obiettivi riportati al cap. 1, l'attività condotta durante tale anno, ha permesso di selezionare e studiare sperimentalmente due processi per la rimozione dell'H₂S da correnti di biogas, e caratterizzare diversi materiali, commerciali e sintetizzati *ad hoc*, utilizzati come adsorbenti e/o catalizzatori.

In particolare dalle prove sperimentali sono stati individuati alcuni materiali ritenuti migliori in termini di capacità di rimozione dell'H₂S, e con questi materiali sono state proposte delle configurazioni possibili per un sistema completo di purificazione, e ne è stata fatta una

progettazione di massima. Ovviamente prima di procedere ad un'eventuale realizzazione del sistema sarà necessario effettuare anche delle valutazioni di tipo economico e tecnologico, in considerazione del fatto che i materiali proposti hanno costi diversi, se ne utilizza una quantità diversa, alcuni sono rigenerabili altri no, in un caso è richiesta l'aggiunta di una corrente d'ario/ossigeno, in un caso si lavora a T ambiente in un altro a T elevate, ecc.

Prove sperimentali sono ancora in corso per studiare il comportamento di tali materiali nel tempo, per ottenere ulteriori dati sui nuovi materiali sintetizzati, per analizzare il comportamento delle zeoliti commerciali e modificate rispetto a quello dei carboni attivi.

Allegati:

Allegato 1: Abbattimento di H₂S mediante adsorbimento - Studio Sperimentale - ENEA

Allegato 2: Studio sperimentale di processi per l'abbattimento di H₂S contenuto nel biogas proveniente dalla digestione anaerobica di reflui zootecnici per invio a MCFC – rapporto finale di sintesi - UNISA

Allegato 3: Studio sperimentale di processi per l'adsorbimento di H₂S contenuto nel biogas proveniente dalla digestione anaerobica di reflui zootecnici per invio a MCFC - UNINA

Allegato 4: Individuazione di catalizzatori da impiegare in sistemi con combustibile a carbonati fusi alimentati da biogas - POLIMI