



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Rimozione degli inquinanti da una corrente di biogas
mediante l'utilizzo di carboni attivi

*G. Monteleone, M. De Francesco, S. Galli, P. Gislou, M. Marchetti,
V. Naticchioni, S. Santomassimo, F. Valente*

Report RdS/2011/265

RIMOZIONE DEGLI INQUINANTI DA UNA CORRENTE DI BIOGAS MEDIANTE L'UTILIZZO DI
CARBONI ATTIVI

G. Monteleone, M. De Francesco, S. Galli, P. Gislou, M. Marchetti, S. Santomassimo (ENEA)
V. Naticchioni, F. Valente (Un. di Roma La Sapienza DICMA)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile Progetto: Angelo Moreno, ENEA

1. INTRODUZIONE

2. RIMOZIONE H₂S

2.1 MATERIALI UTILIZZATI

2.2 RISULTATI SPERIMENTALI

- 2.2.1 effetto della concentrazione di inquinante
- 2.2.2 adsorbimento/ossidazione selettiva ed effetto della temperatura
- 2.2.3 co-adsorbimento di CO₂ e H₂S
- 2.2.4 simulazioni con biogas

3. RIMOZIONE SILOXANI

3.1 SILOXANI – GENERALITA'

3.2 STAZIONE SPERIMENTALE PER L'ABBATTIMENTO DEI SILOXANI

3.3 PROCEDURA SPERIMENTALE

3.4 RISULTATI SPERIMENTALI

3.5 CONCLUSIONI ED ATTIVITÀ FUTURE SUI SILOXANI

4. PROGETTAZIONE PROTOTIPO DA BANCO

1. INTRODUZIONE

La valorizzazione energetica di biomasse e residui di lavorazioni agricole/industriali e dei rifiuti può essere ottenuta attraverso la produzione di biogas mediante digestione anaerobica.

Il biogas così prodotto può essere immesso nella rete gas nazionale o può essere utilizzato in piccoli sistemi per la generazione di elettricità e di calore. In tutti i casi sono richiesti opportuni trattamenti di purificazione e upgrading per rendere il biogas della qualità necessaria.

Questo lavoro riporta i risultati ottenuti durante l'attività di ricerca volta alla rimozione degli inquinanti dal biogas, mediante l'utilizzo di carboni attivi.

L'attività svolta parte dai risultati già ottenuti durante il precedente anno, che dopo uno screening iniziale di numerosi materiali aveva portato alla selezione di alcuni di questi, come i più idonei appunto per la rimozione dell' H_2S (contaminante principale del biogas).

I materiali selezionati sono stati ripresi per essere testati al variare delle condizioni operative, quanto più possibile vicine alle reali condizioni di funzionamento.

E' stato studiato inoltre l'effetto competitivo di adsorbimento dovuto alla presenza della CO_2 , ed il comportamento di una miscela simulante il biogas.

Il comportamento degli stessi materiali individuati per la rimozione dell' H_2S è stato studiato anche in presenza di siloxani.

Sulla base dei risultati sperimentali ottenuti è stato progettato e realizzato un prototipo scala banco per la purificazione di una corrente di biogas in grado di alimentare una cella a combustibile a carbonati fusi della potenza di 1 kW.

2. RIMOZIONE H₂S

2.1 MATERIALI UTILIZZATI

I solidi più utilizzati per la rimozione d'idrogeno solforato, mediante adsorbimento, sono i carboni attivi. Questi materiali devono possedere delle caratteristiche fisico-chimiche ben precise, in particolare un'adeguata area specifica e una distribuzione omogenea dei pori, con dimensioni simili a quelle del composto che si vuole separare. Le molecole di H₂S hanno dimensioni dell'ordine di pochi Ångstrom, per cui i carboni microporosi sono ottimi adsorbenti (dimensione dei pori fino a circa 1,5 nm). Le proprietà dei carboni possono dipendere dal tipo di precursore (da legno, gusci secchi, da matrice di carbone etc.) e dalla modalità d'attivazione (alta temperatura o utilizzo di un acido). Per migliorare le loro performance, i solidi sono spesso impregnati con particolari composti basici (NaOH, KOH, Na₂CO₃, etc.) o metalli. In molti casi il materiale utilizzato per la desolfurazione, interviene direttamente nella reazione; si parla in tal caso di adsorbenti/reagenti o di catalizzatori e di reazione di ossidazione selettiva a zolfo.

Nella campagna sperimentale condotta, i test sono stati effettuati su differenti tipi di carboni attivi per valutare la correlazione tra capacità di adsorbimento e caratteristiche chimico-fisiche del campione.

In particolare sono stati testati i seguenti campioni:

- AC1: carbone attivato mediante vapore e successivamente impregnato con Cu II e Cr VI, è venduto come adsorbente di H₂S e composti solforati nelle maschere antigas;
- AC2: carbone attivo impregnato con KOH al 10%, venduto per la rimozione di mercaptani, H₂S, SO₂ da effluenti gassosi;

I suddetti campioni sono stati testati a differenti concentrazioni per valutare l'effetto del contenuto di inquinante, a differenti temperature e con l'aggiunta di ossigeno per valutarne la capacità di conversione e le condizioni di lavoro ottimali.

Di ogni campione è stata eseguita caratterizzazione chimico-fisica mediante porosimetria ad azoto, analisi termo-gravimetrica, spettroscopia EDX, pH, al fine di comprendere il meccanismo di adsorbimento e i cambiamenti subiti dal campione a seguito dei tests.

2.2 RISULTATI SPERIMENTALI

Prima di ogni prova viene preparato il campione seguendo le operazioni di:

- Caratterizzazione
- Macinazione e setacciatura
- Pesatura

La caratterizzazione è effettuata per avere informazioni dettagliate a monte della prova di adsorbimento e quindi, in seguito, poter fare il confronto tra il carbone esausto e quello vergine. I dati ottenuti sono integrati a quelli forniti dai produttori.

Il carbone non subisce pretrattamento termico, poiché è emerso nel corso del primo anno di prove che, se praticato, provoca un peggioramento delle sue caratteristiche adsorbenti (come conseguenza dell'evaporazione dell'H₂O contenuta nei pori).

Tutti i campioni sono macinati, in parte meccanicamente e in parte manualmente e dopo sottoposti a setacciatura per ottenere particelle di dimensioni comprese tra 250 e 350 micron al fine di evitare la formazione di cammini preferenziali. Il processo di setacciatura delle particelle non influenza in ogni caso né la mesoporosità, né la microporosità del materiale data l'omogeneità del pellet.

Una quantità pari a circa 300 mg di campione viene quindi pesato su bilancia analitica (la scelta della quantità è un compromesso tra lo spessore minimo necessario alla ricopertura uniforme della superficie del setto e l'altezza massima che garantisca ancora tempi di prova, e quindi di saturazione, compatibili con i tempi dell'attività di ricerca).

Le misure sono state condotte utilizzando una corrente d'azoto contenente l'inquinante nella concentrazione desiderata.

L'analisi del gas in uscita è stata effettuata mediante gas-cromatografo Varian GC 4900-DMD per la rivelazione di H₂S.

2.2.1 Effetto della concentrazione dell'inquinante

Questa prima campagna sperimentale è stata dedicata allo studio dell'effetto che la concentrazione nella corrente entrante ha sulle prestazioni dei carboni selezionati.

La concentrazione H_2S in ingresso è stata variata da 50 a 1000 ppm (range tipico di concentrazione di H_2S in correnti di biogas uscente da digestori industriali). Inoltre alcune prove sono state duplicate per verificare la ripetibilità dei risultati. Tutte le prove sono state condotte a 10000/h.

L'obiettivo principale è stato quello di indagare come le prestazioni e quindi le capacità a saturazione/rottura dei due carboni vengano influenzate dalla concentrazione di inquinante in ingresso (effetto della pressione parziale del componente da rimuovere verso l'adsorbimento dello stesso). Una dipendenza infatti della capacità di adsorbimento dalla concentrazione, potrebbe influenzare la scelta di effettuare una rimozione preliminare già all'interno del digestore, di tipo biologico o tramite aggiunta di sali di ferro.

In secondo luogo si è voluto mettere in luce il diverso comportamento dei due materiali, uno AC2 impregnato con KOH, e l'altro AC1 impregnato con sali metallici, per evidenziare l'eventuale influenza della concentrazione sulla cinetica di rimozione, e quindi il diverso meccanismo di reazione.

Dalle curve di rottura ottenute sperimentalmente, sono calcolati i valori di capacità di adsorbimento, riportati di seguito (fig. 2.1).

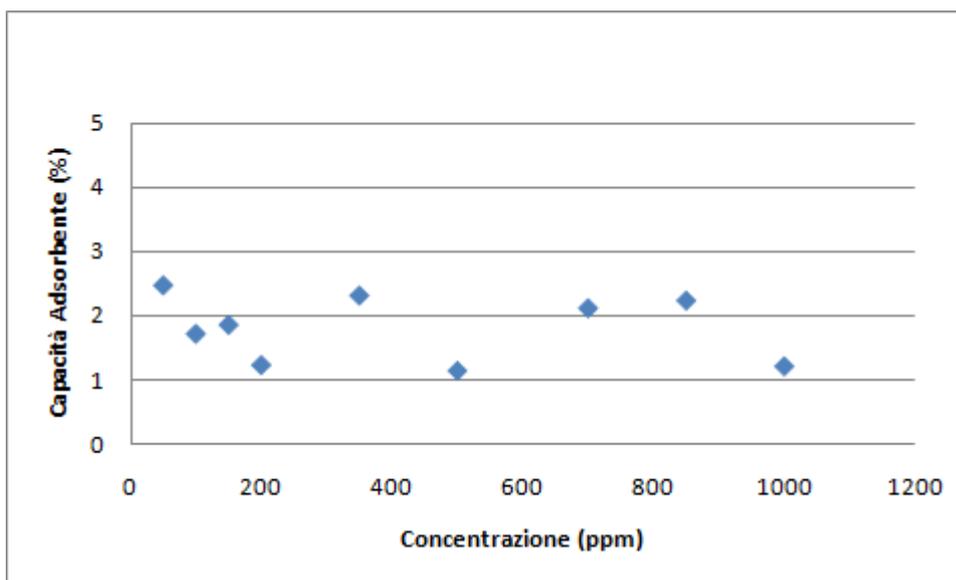


Fig. 2.1 Andamento capacità adsorbente in funzione della concentrazione di H_2S per il campione AC1.

Come si può notare dal grafico il comportamento del carbone AC1 rispetto alla concentrazione di H₂S si può considerare costante (varia infatti molto poco tra 1-2.5%).

Analogamente prove a concentrazione variabile sono state condotte sul campione AC2 (Fig. 2.2).

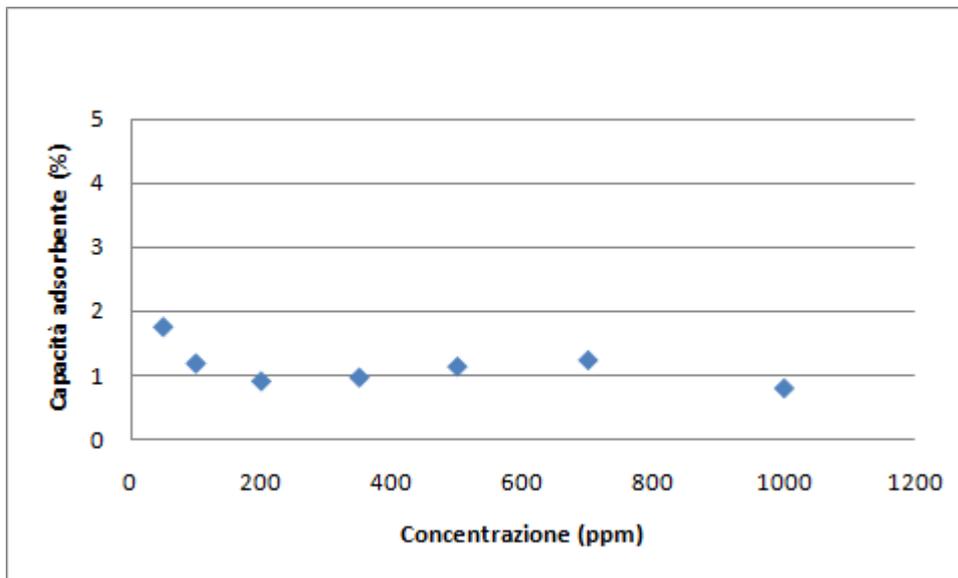


Fig. .2.2 Andamento della capacità adsorbente in funzione della concentrazione di H₂S per il campione AC2.

Anche in questo caso l'aumento di concentrazione non influenza l'andamento della capacità adsorbente che si attesta in un intervallo compreso tra 0.8 e 1.8%.

A conferma dei dati ottenuti dalle prove dinamiche, i valori misurati per la superficie specifica interna ed esterna tramite BET mostrano come entrambe non subiscano variazioni rilevanti e quindi in linea con le capacità calcolate (Fig. 2.3-4).

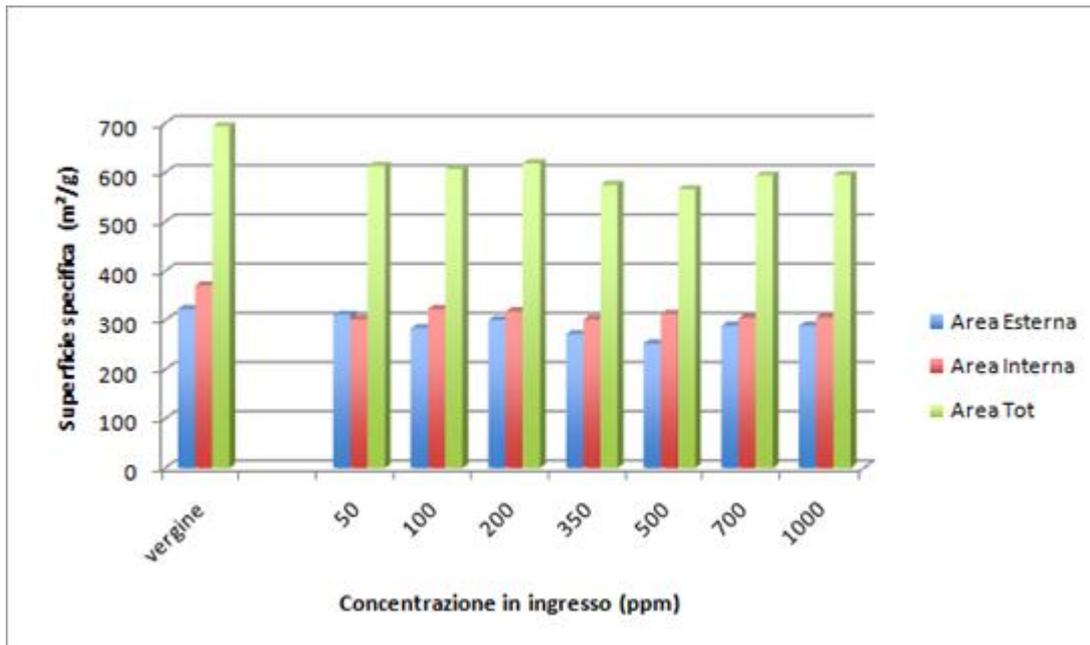


Fig. 2.3 *Variazione area specifica dei campioni AC2 esausti in funzione della concentrazione di lavoro.*

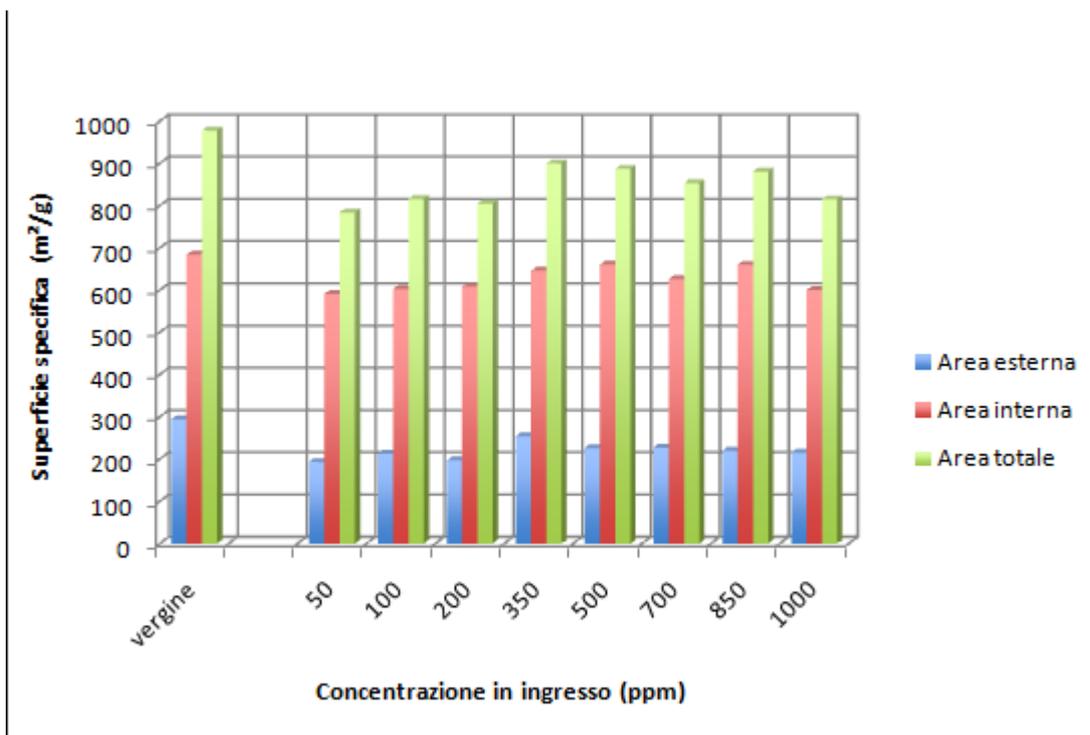


Fig. .2.4 *Andamento dell'area specifica in funzione della concentrazione per i campioni AC1 esausti.*

In base ai risultati ottenuti, si può affermare che nel range di concentrazioni studiato non si ha un effetto legato alla variazione della concentrazione, per cui le successive investigazioni sono state condotte utilizzando una corrente di azoto inquinata con 500 ppm di H₂S in azoto, per diminuire i tempi di saturazione di ogni test dinamico.

2.2.2 adsorbimento/ossidazione selettiva ed effetto della temperatura

Gli stessi campioni, AC1 e AC2, sono stati sottoposti a test di adsorbimento aggiungendo ossigeno nella miscela in ingresso al reattore. Tali prove sono state condotte prima a temperatura ambiente poi a temperature crescenti con l'obiettivo di favorire, o sovrapporre, la reazione di ossidazione selettiva, al processo di adsorbimento vero e proprio.

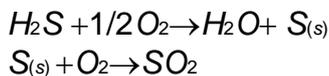
Le condizioni di prova fissate sono state una velocità spaziale di 10000/h (per eseguire confronti con campioni che hanno lavorato in condizioni anaerobiche), una concentrazione d'inquinante in ingresso di 500 ppm e un contenuto di ossigeno dello 0.25% molare, pari a un rapporto ossigeno/acido solfidrico di 5 (forte eccesso di ossigeno); la temperatura è stata variata nel range 30-300° C come riportato in tabella 1.

Tabella 2.1. Schema prove effettuate su AC1 e AC2.

Temperatura	AC1	AC2
30°C	*	*
70°C	*	*
90°C	*	*
120°C	*	*
150°C	*	*
300°C	*	*

La temperatura è mantenuta da una resistenza elettrica esterna al reattore che fino a 120°C ha dato un ottimo controllo della temperatura mentre per valori superiori si è avuto un discostamento di qualche grado (~10-15°C).

Data il forte eccesso di ossigeno è stata valutata anche la produzione totale di SO₂, considerando possibili le seguenti reazioni:



La concentrazione di SO₂ nella corrente uscente è stata misurata mediante assorbimento in soluzione di iodio/ioduro e successiva quantificazione mediante cromatografia ionica.

Trattandosi di un processo reattivo i risultati sono riportati in termini di conversione di H₂S e di selettività verso SO₂ (Fig. 5-8).

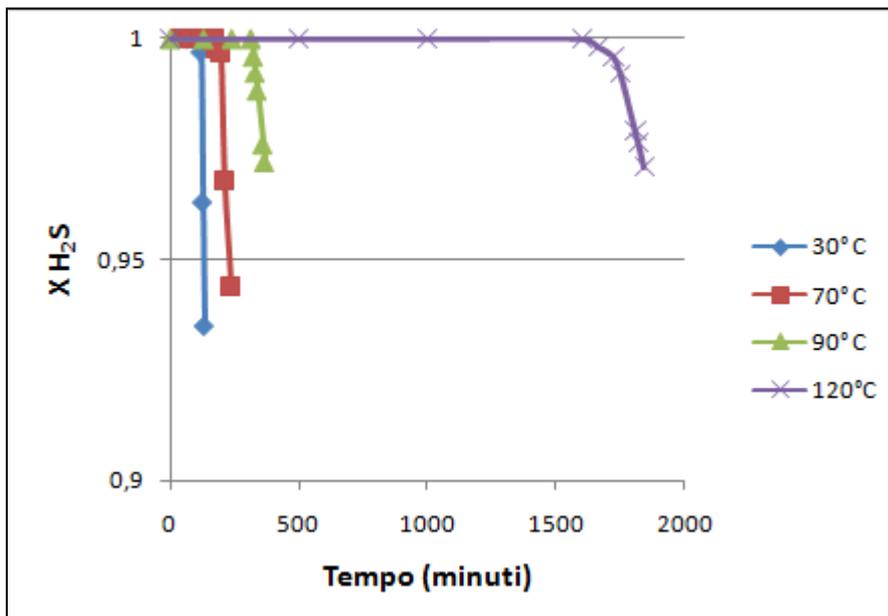


Fig. 2.5 Conversione di H₂S in funzione della temperatura per AC1.

Come riportato in Fig. 2.5 la conversione ha un notevole incremento all'aumentare della temperatura. I valori per T= 150 e 300°C non sono stati riportati poiché non si osserva mai saturazione del letto; evidentemente l'H₂S presente nella corrente in ingresso continua a reagire ma data l'elevata temperatura, la produzione di SO₂ è favorita rispetto alla formazione di S elementare. Ciò è in accordo con la concentrazione di SO₂ misurata all'uscita del reattore (Fig. 2.6).

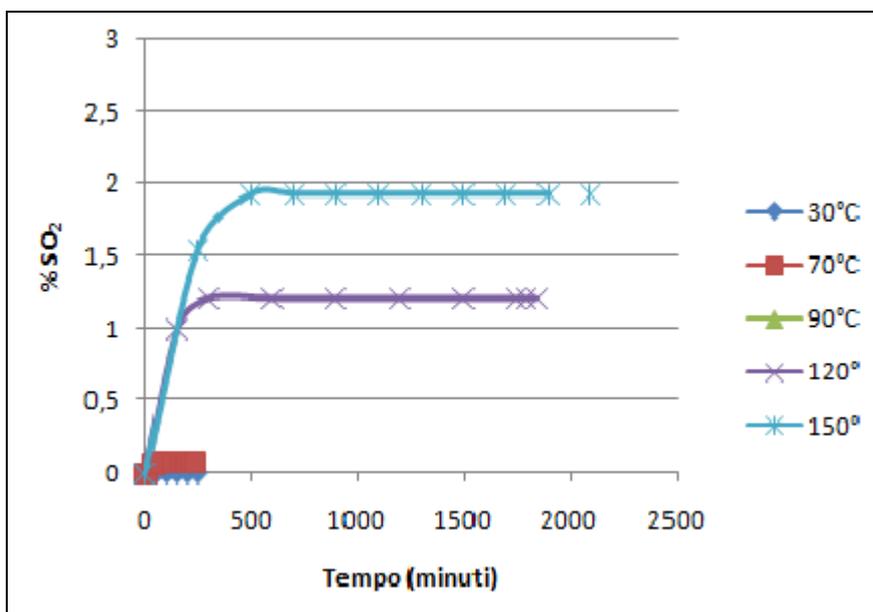


Fig.2. 6 Produzione di SO₂ in funzione della temperatura per AC1.

La temperatura ottimale di rimozione è risultata essere 120°C, per cui la rimozione elevata di H₂S si coniuga alla bassa produzione di SO₂ (inferiore a 1 ppm/h). E' opportuno sottolineare che tali risultati, anche in termini di SO₂

prodotta sono stati ottenuti con una concentrazione di inquinante pari a 500 ppm; se a parità di tutte le altre condizioni si fosse operato con una concentrazione in ingresso di 50 ppm, la produzione di anidride solforosa si sarebbe quasi nulla.

Da notare come il grosso incremento nella capacità di rimozione di H_2S si verifica nel passaggio tra la temperatura di $90^\circ C$ e $120^\circ C$. A basse temperature questo carbone attivo si comporta come un adsorbente, la cui capacità di rimozione è implementata in piccola parte dalla reazione dell'idrogeno solforato a zolfo. A temperature superiori l'ossidazione termica selettiva risulta favorita e il carbone si comporta come un catalizzatore vero e proprio.

Considerando poi che la temperatura di fusione dello zolfo è di $112^\circ C$, al di sotto di tale valore lo zolfo formato è solido e riesce ad arrangiarsi con maggiore difficoltà nei pori del catalizzatore portando rapidamente alla loro ostruzione. Quando invece passa allo stato liquido ($T > 112^\circ C$) ha una maggiore mobilità e permette il proseguimento delle reazioni sui siti attivi, all'interno delle microporosità del carbone, finché non arriva a ostruire definitivamente tutto il volume libero, o, prima, la sezione d'ingresso del poro.

Tali ipotesi sono confermate anche dalla BET, che mostra una graduale diminuzione del volume dei micropori e della superficie del carbone; la diminuzione diventa drastica per i campioni che hanno lavorato in temperature maggiori di $120^\circ C$, fino quasi all'esaurimento del volume dei pori mostrato dall'annullamento dell'area interna (Fig. 2.7).

E' necessario sottolineare che non è detto che tutto lo spazio all'interno del carbone sia stato effettivamente riempito, ma potrebbe darsi che lo zolfo abbia ostruito l'intera sezione dei pori, chiudendo l'accesso alle cavità più interne, e quindi l'azoto della BET non sia stato in grado di penetrarvi dentro.

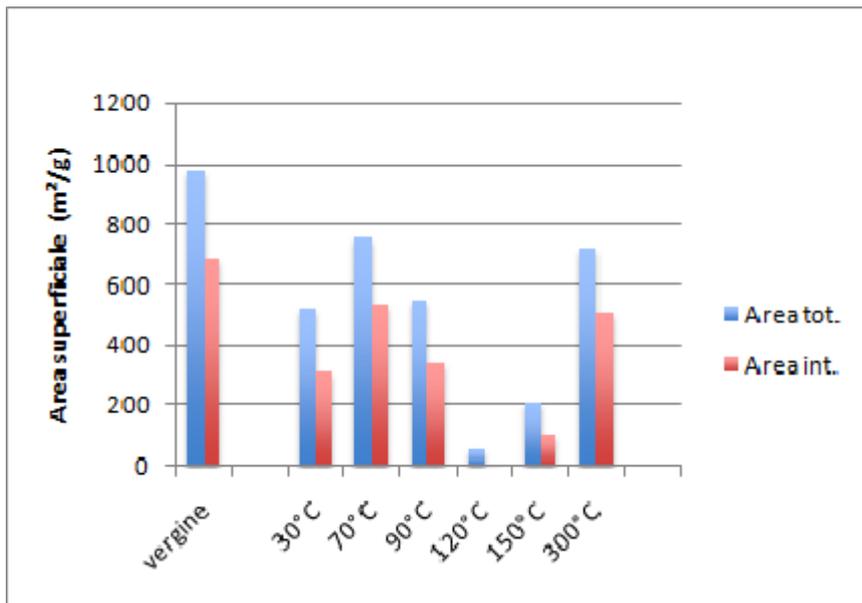


Fig. 2.7 Analisi BET dei campioni AC1 esausti.

A supporto delle misure ottenute con la BET, anche i dati dell'EDX (Fig. 2.8) fanno notare un incremento notevole del contenuto in zolfo, rispetto al campione vergine e al campione che ha lavorato in condizioni anaerobiche, a conferma del fatto che la quantità di acido solfidrico convertito e trattenuto sul carbone è maggiore. Tuttavia non è emerso un evidente salto come contenuto di zolfo, confrontabile con i dati relativi alla capacità adsorbente. Evidentemente la misura EDX conferma la difficoltà dello strumento a cogliere la quantità di zolfo depositata nei micropori, a causa della difficoltà che la radiazione dello strumento ha nel penetrare nei pori del carbone.

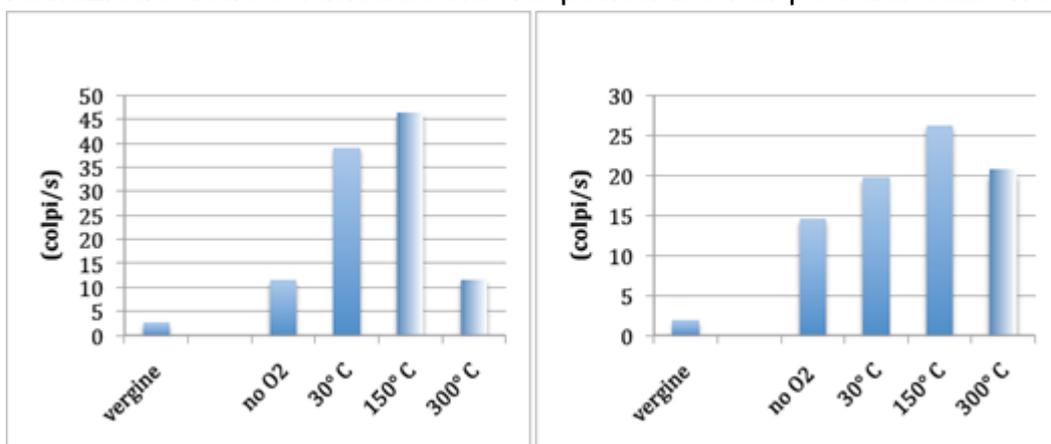


Fig. 2.8 Analisi EDX dei campioni AC1 e AC2.

Per il campione AC2 sono state eseguite le stesse prove con ossigeno a temperatura crescente, i valori di conversione e selettività ad SO₂ sono riportati in Fig. 2.9-10.

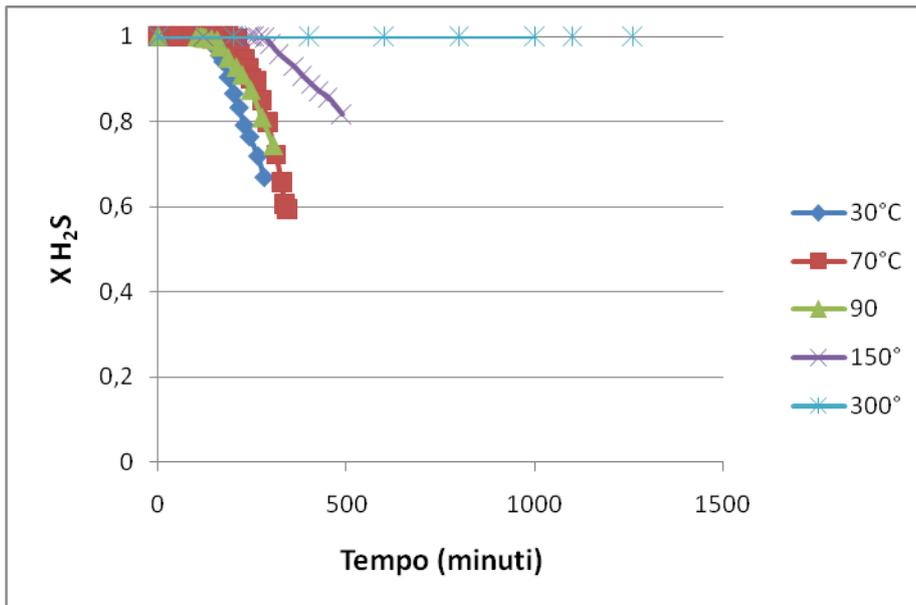


Fig.2. 9 Andamento della conversione di H₂S in funzione della temperatura per AC2.

Come mostrato in Fig. 8 il campione AC2 presenta un comportamento diverso e fino a 150°C, le prestazioni non mostrano un miglioramento, anzi tendono a peggiorare in corrispondenza di una temperatura di 90° C. Solo alla temperatura di 300° C si nota un'apprezzabile attività catalitica. Tuttavia per questo campione la produzione di SO₂ associata al processo catalitico è troppo elevata per scegliere di operare a temperature elevate (Fig. 10).

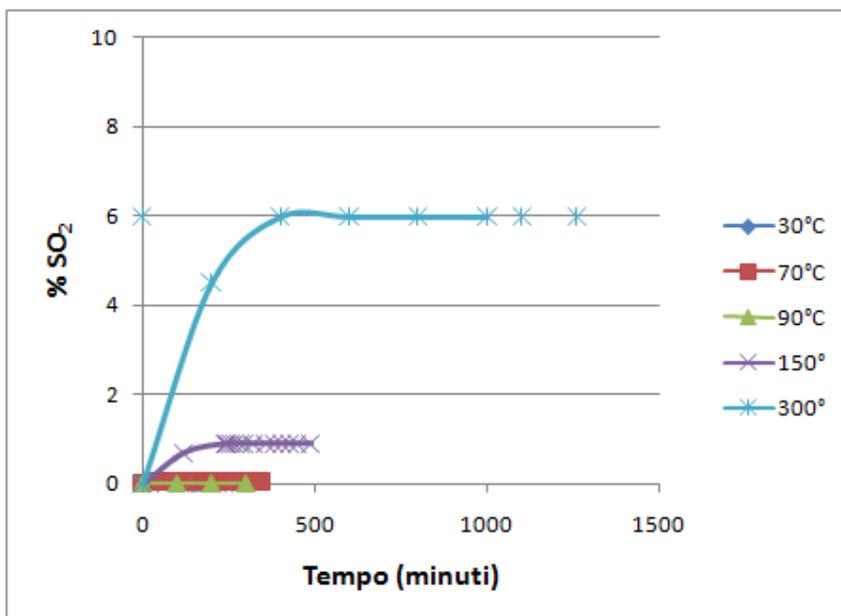


Fig. 2.10 Andamento della produzione di SO₂ in funzione della temperatura.

Nella prova realizzata a 300° C, infatti, si nota la produzione di una grande quantità di SO₂; questo risultato è in linea con valori di letteratura che indicano proprio percentuali del 6% rispetto all'idrogeno solforato entrante.

Le analisi BET condotte sui campioni AC2 (FIG. 2.11) hanno evidenziato come vi sia una diminuzione di area specifica fino alla temperatura di 90°C nonostante la conversione sia differente. Tale comportamento si può attribuire a fenomeni di ostruzione dei pori da parte dello zolfo elementare prodotto.

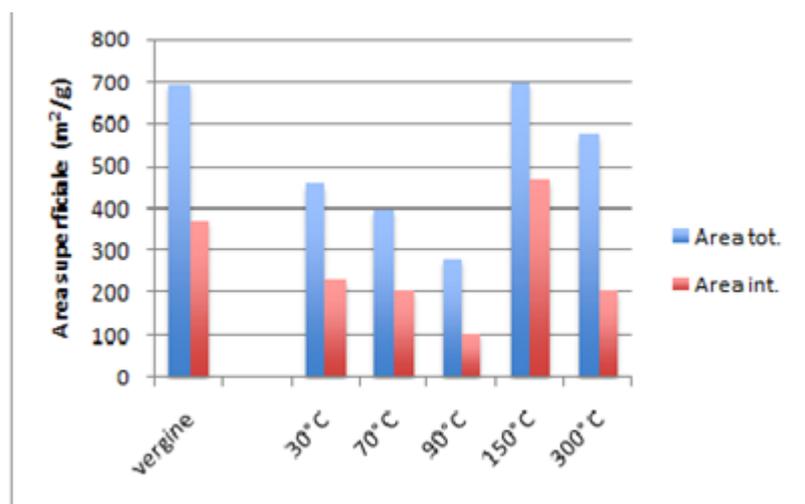


Fig. 2.11 *Variazione dell'area specifica dei campioni AC2.*

Informazioni aggiuntive sono fornite, per entrambi i carboni, dalla misura del pH, realizzata su tre campioni (30, 150 e 300° C).

Tabella 2.2. *Variazione del pH a seguito dei tests.*

Campioni	Condizioni operative	Temperatura	Aggiunta di ossigeno	pH
AC2	vergine	-	-	9.54
AC2	500 ppm	30°C	No	6.01
AC2	500 ppm	30°C	Si	5.93
AC2	500 ppm	150°C	Si	5.37
AC2	500 ppm	300°C	Si	4.92
AC1	Vergine	-	-	5.85
AC1	500 ppm	30°C	No	5.25
AC1	500 ppm	30°C	Si	4.17
AC1	500 ppm	150°C	Si	4.86
AC1	500 ppm	300°C	Si	4.69

Dalla tabella 2.2 si evince che nel caso del campione AC1 il pH diminuisce molto poco rimanendo molto prossimo al valore di partenza del campione vergine. Questo comportamento depone per una prevalente rimozione dell'idrogeno solforato tramite immobilizzazione di S elementare, a seguito di una reazione di ossidazione selettiva. La lieve riduzione del pH può essere imputabile sia ad una frazione di H₂S adsorbito tal quale, sia ad una piccola frazione di acido solforico prodotto durante la reazione.

Per l'AC2 invece si riduce di circa la metà rispetto al carbone vergine, confermando che sono i gruppi basici a intervenire direttamente nel processo reagendo con un meccanismo di neutralizzazione acido-base con il gas acido. Nel momento in cui tutti i gruppi hanno reagito, l'inquinante è immobilizzato in prevalenza come H₂S e il valore del pH precipita da circa 9 a 5.

2.2.3 co-adsorbimento di CO₂ e H₂S

Dal momento che il biogas ha come componenti principali CH₄ (60-70%) e CO₂ (30-40%) sono stati effettuati dei test di co-adsorbimento per studiarne gli effetti sulla capacità di rimozione dei campioni selezionati (RGM3 e SI30K).

Durante le prove sperimentali è stata utilizzata una miscela di CO₂ in azoto al 50% e 50 ppm di H₂S con una velocità spaziale di 20000/h a 30°C.

Le curve di breakthrough per i due campioni sono riportate in Fig. 2.12 dove in ascissa è riportato la durata del test espresso in minuti, mentre in ordinata il fatto C_0/C_i indica il rapporto tra la concentrazione in uscita e quella in ingresso.

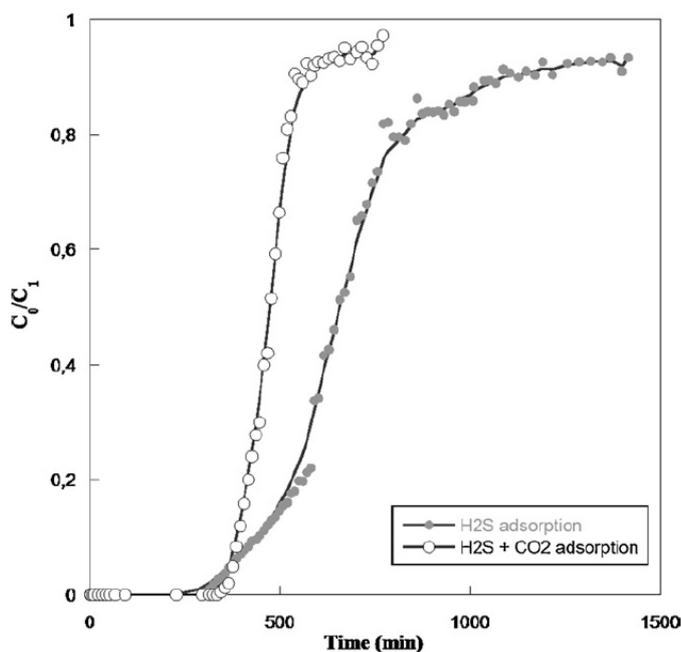


Fig. 2.12 Co-adsorbimento di CO₂ e H₂S su AC1.

Come mostrato in Figura 2.12, il campione AC1 non adsorbe quantità significative di CO₂ saturandosi verso l'H₂S nello stesso intervallo di tempo impiegato con un'alimentazione contenente solo H₂S. Tale comportamento indica un'ottima selettività del carbone verso l'H₂S confermando le ipotesi fatte circa il meccanismo che promuove l'abbattimento dell'inquinante intervenendo come catalizzatore della reazione di ossidazione selettiva a S elementare.

Tabella 2.3. Caratterizzazione porosi metrica ed EDX dei campioni.

Campione	Condizioni operative	A_{BET} (m²/g)	A_{ext} (m²/g)	A_{int} (m²/g)	V_μ (mL/g)	EDX (colpi/s)
AC2	50% CO ₂ 50 ppm H ₂ S	626	323	303	0.14	5.76
AC2	25% CO ₂	663	331	332	0.14	1.54
AC2	50 ppm H ₂ S	548	249	299	0.11	15.6
AC2vergine	-	694	371	323	0.14	1.86
AC1	50% CO ₂ 50 ppm H ₂ S	885	249	636	0.28	12.2
AC1	25% CO ₂	933	253	680	0.3	3.14
AC1	50 ppm H ₂ S	827	196	631	0.28	14.5
AC1vergine	-	978	294	684	0.3	3.01

Questo comportamento è confermato dai dati EDX (Tabella 2.3) che confermano come i valori del contenuto di zolfo non differiscono molto quando è presente CO₂, e BET (Tabella 3) che mostrano come la presenza di CO₂ non provoca variazioni sia sull'area totale che su quella interna.

Un comportamento del tutto opposto è stato mostrato dal carbone AC2, come riportato in Fig. 2.13 il punto di rottura cambia drasticamente a causa dell'elevata affinità del campione per la CO₂.

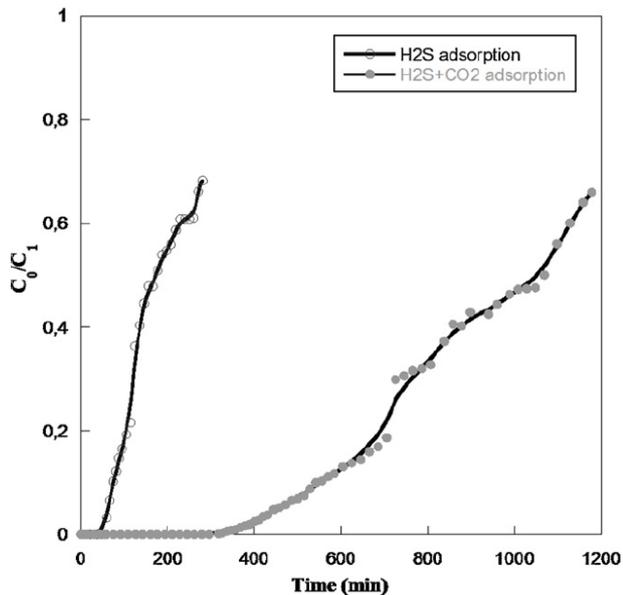


Fig. 2.13 Andamento del co-adsorbimento per il campione AC2.

Tuttavia, quando i due inquinanti vengono co-adsorbiti non si hanno significativi cambiamenti dell'area specifica (tabella 2.3), ma i risultati EDX mostrano una consistente diminuzione del contenuto di zolfo. A conferma anche del meccanismo di rimozione ipotizzato questa situazione evidenzia la competizione nell'adsorbimento contemporaneo di due specie acide quando si utilizza un carbone impregnato non specifico.

Generalmente la compresenza di CO₂ e H₂S può portare alla formazione di solfuro di carbonile (COS), tuttavia la reazione è promossa dalla temperatura e simulazioni termodinamiche hanno escluso tale possibilità a temperatura ambiente, inoltre COS non è mai stato rivelato durante le prove.

2.2.4 Simulazioni con biogas

La successiva campagna di prove sperimentali ha utilizzato come corrente da purificare un biogas sintetico. Tale serie di misure ha avuto come scopo quello di indagare eventuali effetti legati alla presenza di CH₄, CO₂ in larga quantità. Per effettuare queste misure è stata utilizzata una corrente gassosa così composta:

- Metano 60%
- Anidride Carbonica 40%
- H₂S 85 ppm

Le prove sono state condotte sui campioni AC1 e AC2 alle velocità spaziali di 20000/h e 10000/h per evidenziare effetti sulla capacità di adsorbimento e

poter confrontare i dati con le precedenti campagne. Le relative curve di breakthrough sono riportate in fig. 2.14-17.

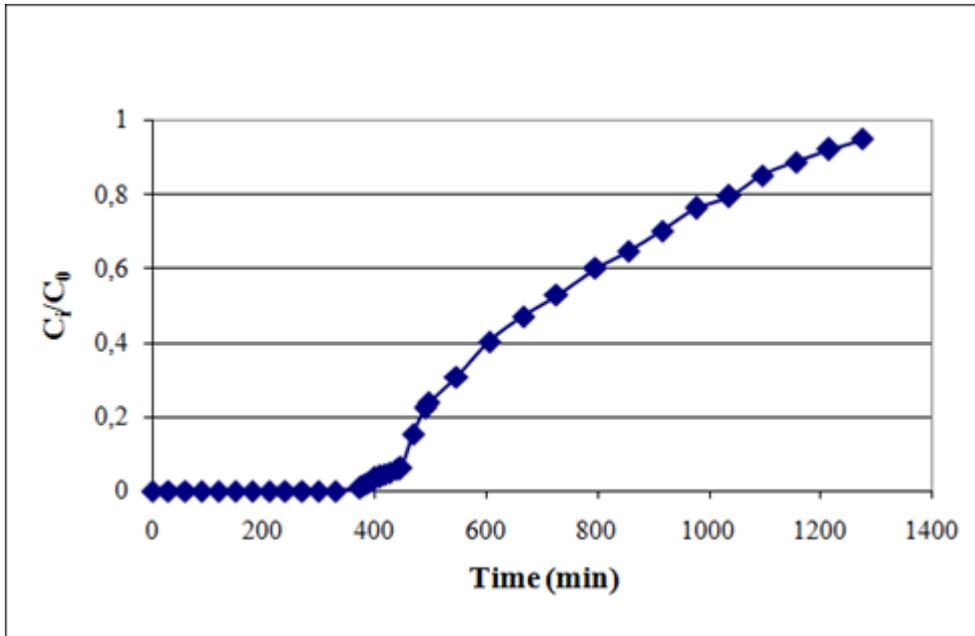


Fig.2. 14 Curva di breakthrough AC1 20000/h

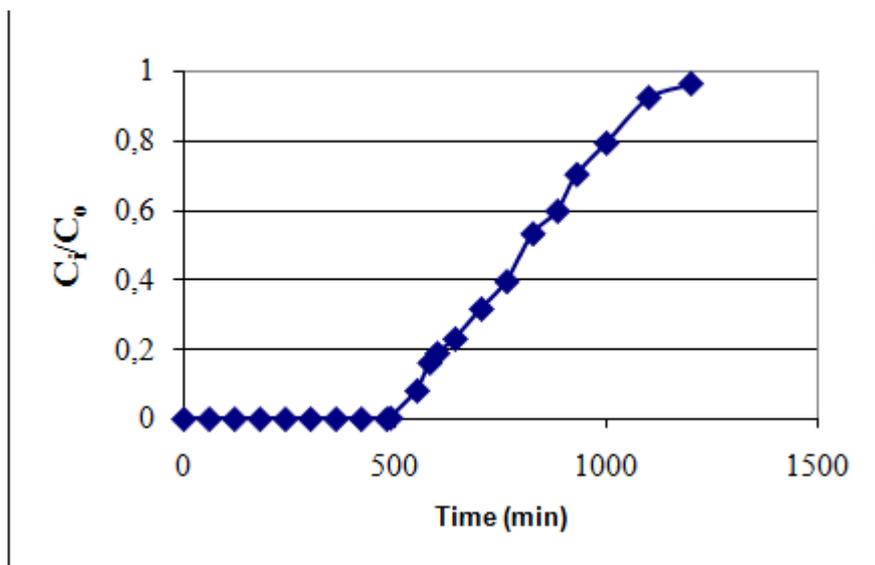


Fig. 2.15 Curva di breakthrough AC1 10000/h

Durante le prove eseguite sul carbone AC1 le concentrazioni di CH₄ e CO₂ sono rimaste costanti senza evidenza di adsorbimenti competitivi. La rottura del campione è avvenuta pochi minuti prima di quella dei tests con il solo H₂S e la capacità di adsorbimento non ha avuto variazioni rilevanti. Nel caso della prova a 20000/h la capacità è risultata ancora 1.4% mentre a 10000/h il valore calcolato è 2.1% contro 2.5% della precedente sessione di prove. Bisogna tuttavia ricordare che nella miscela utilizzata erano contenuti 2.5 ppm di tetraidrotiophene (THT), un odorizzante commerciale a base di zolfo presente nel metano da rete per sicurezza, che è stato rimosso contemporaneamente a H₂S. Se si considera tale contributo infatti, si arriva a valori di capacità di 2.3% ca.

I valori di capacità calcolati sono coerenti con quelli del co-adsorbimento, in quel caso infatti il campione AC1 (20000/h) aveva una capacità di 1.6%. La simulazione del biogas ha quindi evidenziato che il campione AC1 mantiene le proprie prestazioni in ambiente anaerobico. Successivi studi verranno effettuati per convalidare tale risultato in presenza di ossigeno per la rimozione mediante ossidazione selettiva.

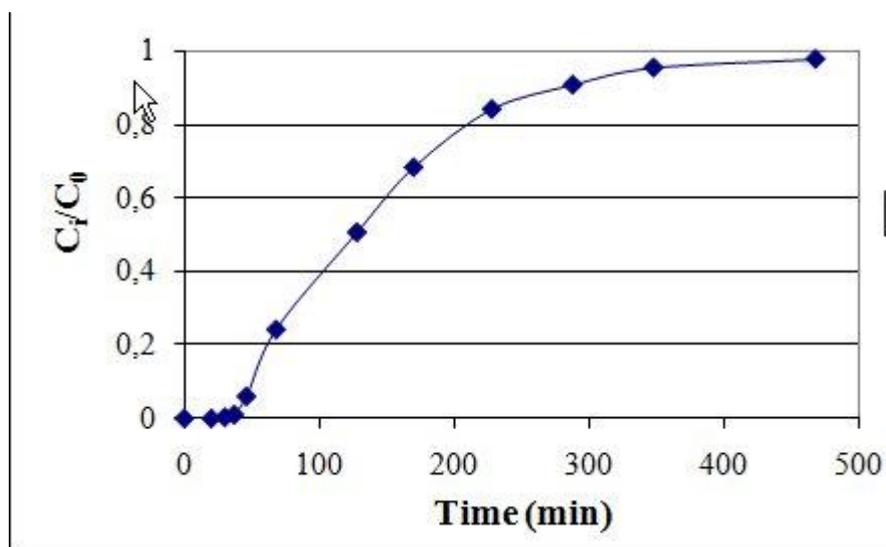


Fig. 2.16 Curva di breakthrough del campione AC2 20000/h

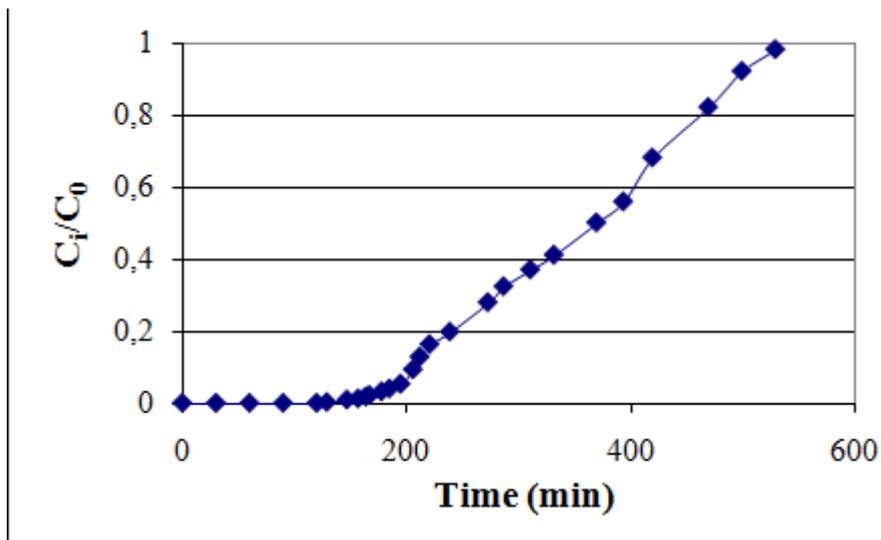


Fig. 2.17 Curva di breakthrough del campione AC1 10000/h

Le prove di adsorbimento sul campione AC2 hanno subito rivelato un anticipo della rottura del campione rispetto alle prove con il solo H₂S. Come previsto è stata notata una certa diminuzione della concentrazione di CO₂ nelle prime misurazioni, ciò indica il fenomeno di co-adsorbimento precedentemente spiegato, tuttavia la diminuzione di CO₂ non può essere quantificata dato il suo forte eccesso rispetto a H₂S.

Il calcolo della capacità di adsorbimento ha rivelato una drastica diminuzione, si è infatti passati da 1.14% a 0.23% per GHSV = 20000/h e da 1.76% a 0.55% per GHSV = 10000/h. Il valore calcolato a 20000/h è uguale a quello trovato nel processo di co-adsorbimento quindi l'effetto è legato alla presenza di CO₂ e non del metano.

In tabella 2.4 sono riportati i dati della caratterizzazione BET e EDX. Dato l'evidente comportamento non selettivo del carbone AC2 20000/h, le analisi su questo campione non sono state condotte.

Tabella 2.4. Caratterizzazione porosi metrica ed EDX dei campioni che hanno lavorato con CO₂

Campione	GHSV	EDX (colpi/s)	Area Specifica (m ² /g)	Area Esterna (m ² /g)	Area Interna (m ² /g)	V _μ (mL/g)
AC1	20000/h	10.2	778	194	584	0.26
AC1	10000/h	14.0	845	268	577	0.25
AC2	10000/h	8.41	538	232	306	0.13

I dati EDX rivelano che il campione AC1 10000/h ha il valore più elevato di zolfo perfettamente coerente con i valori rivelati per l'adsorbimento del solo

H₂S (tabella 2.3). Contrariamente il campione AC2 rivela contenuti di zolfo minori, evidenziando un problema di adsorbimento competitivo.

Le analisi porosimetriche evidenziano una diminuzione di area specifica in tutti i casi, ma il dato interessante riguarda i campioni AC2 a diversa GHSV, diminuendo la velocità spaziale aumenta l'area esterna e diminuiscono area interna e volume dei micropori. Tale comportamento è indice della maggiore penetrazione dell'acido solfidrico all'interno dei micropori dove viene adsorbito.

Successivi tests devono essere condotti a velocità spaziali ridotte per assicurare il massimo sfruttamento della superficie disponibile.

3. RIMOZIONE DI SILOXANI

Come già indicato tra i contaminanti del biogas, principalmente se proveniente da residui urbani, vanno considerati alcuni composti del silicio.

Mentre per i composti solforati si riferisce in altra parte di questo report qui si focalizzerà l'attenzione appunto sulle problematiche relative alla presenza ed abbattimento dei composti silicati, in specifico dei siloxani.

La problematica dei siloxani è tipica della società moderna, in quanto l'uso sempre più esteso di prodotti siliconici in prodotti di ampio consumo (ad es. come disperdenti del colore o per rendere più fluidi cosmetici e deodoranti, agenti idrofobi, adesivi, ritardanti per fiamma, ecc.) ed industriali ha avuto come ovvia conseguenza la presenza di tali composti nei reflui e rifiuti urbani.

Anche se non proprio tossico per gli esseri umani, (<http://fscimage.fishersci.com/msds/95130.htm>) il silicio presente nei prodotti siliconici durante la combustione si combina per formare ossidi (SiO₂ e SiO₃) e silicati (con Ca, Cu, Na, S, Zn). Tali composti, solidi e dall'aspetto polveroso o granulare, si depositano ed accumulano sulle superfici, da dove risulta difficile rimuoverli sia con mezzi meccanici che chimici.

Le conseguenze sono la ridotta capacità di scambio termico, l'abrasione e lo squilibrio di organi meccanici in movimento (ad es. pistoni, valvole, turbine) e l'avvelenamento di eventuali catalizzatori e/o materiali adsorbenti. Questi fenomeni, oltre a ridurre l'efficienza energetica del sistema, possono provocare la progressiva erosione dei componenti se non la loro improvvisa rottura.

Poiché quindi i siloxani sono rilasciati durante la biodegradazione e sono quindi presenti nel biogas prodotto, risulta necessario rimuoverli prima dell'ingresso nel generatore di energia, sia esso un tradizionale motore a combustione o una cella a combustibile. In quest'ultimo caso la severità della purificazione deve essere aumentata per la presenza dei catalizzatori nella fase di reforming del gas che nella cella stessa.

Per decidere il sistema di abbattimento è indubbiamente importante conoscere la qualità del gas da trattare, il tasso di umidità e l'interazione competitiva con gli altri inquinanti, ed il tipo di utilizzo cui il gas è destinato.

Per organicità con le analoghe attività condotte per l'eliminazione di H₂S da biogas ci si è indirizzato verso lo studio di processi di adsorbimento, in particolar modo su carboni attivi. (carboni attivi). Prove ulteriori sono state dedicate ai test con gel di silice, analoghi chimicamente ai siloxani.

Indubbiamente i sistemi refrigeranti (sotto ed appena sopra lo zero), già utilizzati efficacemente nell'eliminazione dei siloxani, possono risultare adatti quando si è in presenza di quantità consistenti di composti organici o di alte quantità di umidità, la cui presenza può interferire con i processi di purificazione o generazione elettrica a valle. In tali casi ovviamente è necessario valutare l'incidenza economica del sistema di refrigerazione, sia in termini di costi di impianto che di esercizio, per valutare la convenienza dello schema anche in considerazione del fatto che l'eliminazione totale di siloxani non è garantita.

3.1 SILOXANI – GENERALITA'

I siloxani sono composti artificiali organo-silicei, cioè con una catena, lineare o ramificata, di atomi di Si ed O₂, cui sono legati gruppi alcani (ad es. metilici - CH₃). Possono essere pensati come a dei "polimeri" a base silicica.

Sono a catena lineare (L) o ciclica (D), ed i più semplici sono rappresentati dall'esa-metil-di-siloxano (L₂) (fig. 3.1) e dall'octo-metil-ciclo-tetra-siloxano (D₄) (fig. 3.2).

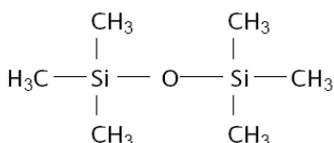


Figura 3.1 -Siloxano L₂

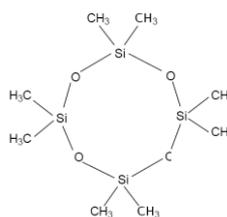


Figura 3.2 - Siloxano D₄

I siloxani, sia ciclici che lineari, si formano per idrolisi di sostanze più complesse e vanno poi a costituire le unità monomeriche di base dalla cui condensazione, in presenza di catalizzatori acidi o basici, si formano i siliconi.

I legami hanno la possibilità di ruotare e flettersi liberamente attorno alla catena dorsale, specialmente in presenza di piccoli sostituenti, quali, ad esempio, gruppi metilici; la rotazione è anche libera attorno agli assi SiC. Come risultato di questa libertà di movimento, le distanze intermolecolari tra le catene dei metilsiloxani sono maggiori rispetto ai normali idrocarburi, e le forze

intermolecolari stesse risultano minori. Le varie catene formano di fatto delle strutture ad elica.

In tabella 3.1 è riportata una lista di siloxani metilici.

Tabella 3.1 : alcune proprietà fisiche dei siloxani volatili metilici

Composto	Abbreviazione	Formula	Massa molare (g/mol)	Densità del liquido a 20°C (g/L)	Tensione di vapore a 20°C (Pa)	Solubilità in Acqua a 25°C (mg/L)	Punto di ebollizione (C)
Esametil-disilossano	L2 (MM)	C ₆ H ₁₈ O ₂ Si	162.4	753	4456	0.93	106.7
Octametiltris-silossano	L3 (MDM)	C ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₃	236	817	397	0.035	
Decamethyltetrasilossano	L4 (MD2M)	C ₁₀ H ₃₀ O ₃ Si ₄	310	853	45.3	-	
Esametilciclo-trisilossano	D3	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222	950	916	1.56	135
Octametilciclotetra-silossano	D4	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	296.6	953	88.1	0.056	175.6
Decametilciclopenta-silossano	D5	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	371	958	20.8	0.017	211.1

Le temperature di esistenza e stabilità dipendono proprio da queste caratteristiche di flessibilità, soprattutto per quanto concerne i siloxani lineari. La viscosità di un semplice metilsiloxano fluido cambia relativamente poco con la temperatura, contrariamente ai polimeri idrocarburi che mantengono una struttura basale più rigida. Le differenze tra la chimica siloxanica e quella degli idrocarburi sono riscontrabili anche per quanto concerne l'elettronegatività e gli effetti sui legami orbitali. Il Silicio è più elettropositivo del Carbonio, da ciò risulta che il legame tra Si e O è maggiormente ionico ed ha più energia rispetto ad un normale legame C-H. [13 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Vol.20].

In genere nelle correnti prodotte da biomassa o RSU è possibile ritrovare altre specie contenenti silicio che non sono siloxani (ad es. i composti silanici). E' comunque evidente che la combustione di tali elementi produrrà analoghi prodotti di reazione, ed effetti, simili a quelli prodotti dai siloxani.

Per questo studio ci si indirizza tra i composti con basso punto di ebollizione, considerandoli come quelli che è più probabilmente trovare nel biogas. Le prove sono state effettuate con L2 e D5 (vedi tab. 3.1), per rappresentare le due tipologie di siloxani, lineari e ciclici. Di fatto le prove qui descritte si riferiscono esclusivamente all'L2 in quanto rappresenta il siloxano più volatile,

e quindi più critico tra quelli indicati, e per l'apparente più semplice gestione (di fatto risulta l'unico di cui sia possibile avere una bombola di calibrazione).

3.2 STAZIONE SPERIMENTALE PER L'ABBATTIMENTO DEI SILOXANI

Al fine di studiare la rimozione dei siloxani mediante adsorbimento si è realizzata una circuito ad hoc la cui funzione è quella di inviare in maniera controllata il gas da abbattere, o singolarmente o in miscela con alcuni dei gas più importanti e critici presenti nel biogas (metano, anidride carbonica, vapor d'acqua, idrogeno solforato), su un campione in polvere di materiale adsorbente in un contenitore posto all'interno di un forno (fig. 3.3).

Essenziale ai fini di una accurata valutazione delle quantità rimosse è stato l'utilizzo di uno spettrometro di massa, acquisito appositamente per la presente attività, in grado di rilevare e distinguere quantità esigue (< 1ppm) dei vari tipi di siloxani.

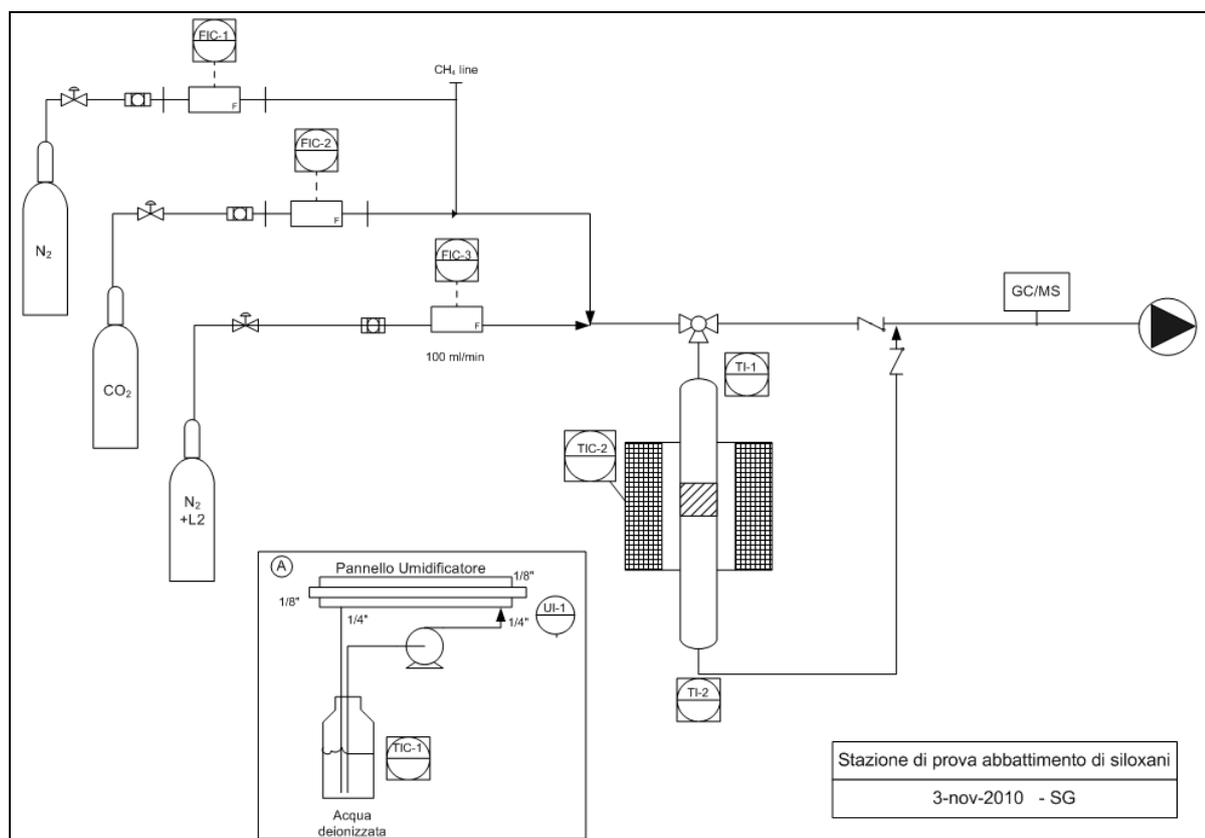


Figura 3.3 - Schema della stazione sperimentale per l'abbattimento dei siloxani

Il circuito consiste di tre alimentazioni gassose, provviste ognuna di un controllore di portata (Bronkhorst - 100 ml/min) e di valvole di intercettazione. Si è effettuata la scelta di utilizzare come gas da inviare sul campione la stessa miscela utilizzata per calibrare il sistema di analisi GC/MS (100 ppm di L2 in N₂, 75 bar, 20 l, Air Liquide), eventualmente diluita con azoto. Per studiare successivamente il comportamento dei materiali con miscele sempre più simili a quella reale si è inserita una linea (non utilizzata nelle attività descritte in questa memoria) di alimentazione di anidride carbonica (ed una ulteriore connessione per il metano).

Il campione è quindi caricato su un reattorino in quarzo, che è inserito in un forno elettrico, provvisto di termocoppie, utile per prove a temperature elevate e durante la fase di rigenerazione del campione. Il reattore ha una forma ad U (fig. 3.4), un'altezza complessiva di 250 mm ed un diametro interno è di 9 mm lungo tutta la parte rettificata. All'interno del reattore, nella parte inferiore del lato rettilineo, vi è un setto poroso costituito da quarzo sinterizzato sul quale viene depositato lo strato di materiale da caratterizzare.



Figura 3.4 - Reattore in quarzo

Il reattorino può essere by-passato mediante una valvola a tre vie posta sulla linea in ingresso per permettere la misura della concentrazione proveniente dalla bombola e per permettere un controllo diretto dell'inizio di ogni singola prova.

E' stato anche predisposto un circuito utile ad umidificare la corrente da inviare sul campione: esso consiste di un piccolo scambiatore di umidità a doppio tubo (Permapure), dove la corrente in studio percorre il tubo interno, mentre quello

esterno è percorso da una corrente di acqua deionizzata fatta circolare da un piccolo serbatoio mediante una micro pompa. Il polimero di cui è costituito lo scambiatore permette il passaggio di molecole l'acqua quando esiste una differenza di umidità relativa tra i due ambienti. Anche questo sistema, utile per studiare l'effetto di disturbo dell'acqua sia nel trasferimento di massa che nell'interazione sull'adsorbimento, verrà studiato in una fase successiva.

Tutto il circuito sinora descritto è posto in un box a tenuta con aspirazione, anch'esso realizzato appositamente per questa attività. Malgrado la non estrema pericolosità dei siloxani, la futura integrazione degli stessi con metano e, soprattutto, con idrogeno solforato (H₂S), rendono necessario, ai fini della sicurezza, l'utilizzo di strutture di contenimento dei circuiti che operano con questi gas.

Completa l'impianto il sistema di analisi GC/MS (Perkin Elmer Clarus 560). Lo strumento è posto fuori dal box, ma in posizione limitrofa. Il campione è prelevato da un tubo in materiale plastico proveniente dalla stazione, campionato da una valvola a 10 vie posta all'interno del forno del GC, e quindi inviato allo spettrometro di massa.

L'interfaccia con l'utente è permessa mediante un PC provvisto del software di gestione del sistema analisi (TURBOMASS).

Sono state richieste notevole quantità di tempo e di risorse per la messa a punto dell'analisi, date le notevoli potenzialità (e complessità) del GC/MS.

Mentre questa tipologia di strumenti di analisi trovano la loro più adatta collocazione in laboratori chimici finalizzati alla misura di diversi campioni, l'applicazione cui è stato qui dedicato risulta più vicina a quella di uno strumento da processo, la cui funzione è di effettuare la misura, continua o semi-continua, su uno stesso campione per un lungo periodo di tempo. Questo ha portato a modifiche hardware al sistema e ad una gestione atipica dei risultati. La frequenza di campionamento risulta bassa (un campionamento ogni 8 minuti) ma adeguata ai fenomeni in studio.

3.3 PROCEDURA SPERIMENTALE

L'attività sperimentale sulle due tipologie di materiali adsorbenti, carboni attivi, impregnati e non, e gel di silice è consistita in :

- caratterizzazione dei campioni prima e dopo i test di adsorbimento tramite spettroscopia EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) e analisi BET (Brunauer-Emmett-Teller)
- prove dinamiche di adsorbimento di hexamethyldisiloxane

Scopo della caratterizzazione EDX è la correlazione della quantità di siloxano adsorbito con la quantità relativa, rivelata spettroscopicamente da misure prima e dopo il test di adsorbimento. L'analisi BET permette una valutazione

precisa dell'area superficiale del materiale per mezzo di misure di adsorbimento di azoto. Si può discriminare nell'area superficiale totale la superficie esterna e l'area attiva dei pori.

La caratterizzazione dell'abbattimento dei siloxani è stata studiata in un sistema dinamico, facendo fluire continuamente e costantemente un gas con presente l'inquinante di interesse e misurando la concentrazione di uscita dal campione dello stesso. Si definisce tempo di breakthrough il periodo di tempo trascorso tra l'inizio dell'immissione del flusso e quella della misurazione di una specifica concentrazione di uscita. Nel caso in studio si è fissata, arbitrariamente, la concentrazione del 5% della concentrazione iniziale (100 ppm di L2).

Nota il tempo di breakthrough, dal bilancio di massa si conosce la quantità rimasta intrappolata sul campione, e quindi la sua capacità di rimozione. Anche se non utile per la valutazione della capacità di adsorbimento, l'andamento successivo della curva sigmoideale può dare indicazioni sul tipo di meccanismo con cui la molecola viene rimossa (ad es. adsorbimento fisico e chimico, reazione, filtrazione).

Come detto sono stati selezionati dei carboni attivi (AC) già sperimentati in una attività parallela sull'idrogeno solforato, così da pensare ad un uso sinergico dello stesso (? per Giulia : metti il riferimento alla tabella dei carboni). È stato inoltre provato del gel di silice, che ha una struttura analoga ai siloxani, per studiarne in particolare il meccanismo di rimozione.

Una piccola quantità di materiale adsorbente (intorno ai 150 mg) setacciato (mesh 250-350 micron) è posto tal quale nel reattorino tubolare ed inserito nel forno.

Si effettua dapprima un lavaggio delle linee con azoto, ponendo il campione in by-pass, controllando con il GC/MS che non vi sia presenza di L2 residuo.

Si attiva quindi la linea con L2 in azoto con portata costante (100 ml/min) e contemporaneamente si opera sulla valvola a tre vie inviando il gas nel reattorino.

Sul software del GC/MS si è preliminarmente predisposta la programmazione di una lista di campionamenti, più che sufficienti a monitorare l'intera curva fino a saturazione.

L'acquisizione procede in modo automatico: una piccola quantità (100 µL) di gas in uscita dal reattore è prelevato a intervalli costanti (circa 8'14") e inviato nel loop di ingresso al GC/MS.

Il flusso in uscita dal reattore viene monitorato dall'inizio della misura, corrispondente al tempo in cui la valvola a tre vie in ingresso al reattore viene

posizionata in modo che il flusso di N₂+L₂ entri nel reattore, fino a che la quantità di L₂ rivelata raggiunge un plateau.

La quantità di L₂ viene accuratamente determinata (allo 0.1ppm) dall'area del picco di massa 147, tipico del L₂. Durante la pulizia iniziale tale area è un fattore 104 minore.

Finita la prova si effettua un lavaggio delle linee con azoto per rimuovere l'eventuale L₂ presente.

Le operazioni sono effettuate manualmente o dai pannelli di controllo dei relativi strumenti (forno, regolatori di portata).

Durante tutte le prove sono state mantenute costanti la temperatura del reattore (30 C), la pressione di esercizio (atmosferica) e la concentrazione di ingresso dell'L₂ (100 ppm).

3.4 RISULTATI SPERIMENTALI

Come già detto nelle prove dinamiche di adsorbimento è stata misurata la capacità dei materiali ad adsorbire esametilsiloxano (L₂).

Dai dati di concentrazione di L₂ in funzione del tempo di misura, conoscendo flusso effluente, concentrazione e densità del L₂, sono stati graficate le curve C/C₀ (C₀ concentrazione di L₂ in ingresso) vs L₂ fluito (in mg) che permettono di determinare la quantità massima di L₂ che il materiale è in grado di adsorbire, oltre la quale il materiale "rompe". Si è assunto come "quantità di L₂ a rottura" il valore al 5% del massimo, a cui viene determinato il tempo di breakthrough (rottura).

In Tab.3.2 è riportata la lista delle prove effettuate, il tipo di campione testato, il flusso effluente, la quantità di materiale, la quantità di L₂ a rottura e la capacità adsorbente, definita come quantità di L₂ adsorbito prima della rottura per grammo di materiale adsorbente. Le righe di ugual colore in tabella si riferiscono a campioni del medesimo materiale.

Tab. 3.2 Risultati misure adsorbimento L2

Campione	Impregnante	Massa (mg)	Flusso (mL/min)	L2 rottura (mg)	Tempo rott (min)	Capac Ads (mg/g)
AC1	Sali Cu, Cr	75	50	10.5	485	140
AC2_1	KOH	160	100	14	220	87
AC2_2	KOH	150	100	13	200	86
AC3_1	-	150	100	17	388	113
AC3_2	-	75	50	7.5	347	100
AC5_1	KI	137	100	11	160	80
AC5_2	KI	150	100	17	320	113
AC6_1	KI	150	100	8	150	53
AC6_2	KI	150	100	9.3	195	62
SG_1	-	150	100	4.5	85	30
SG_2	-	150	75	3.8	98	25.3
SG_3	-	150	100	3.5	71	23.3
SG_4	-	200	100	5.3	115	26.5

Sono state ripetute misure sullo stesso materiale per verificare la ripetibilità dei risultati sia nelle medesime condizioni di flusso F e massa M di materiale adsorbente sia in condizioni diverse ma con medesima velocità spaziale (GHSV: Gas Hour Space Velocity [h⁻¹]) definita come:

$$\text{GHSV} = F/V_{\text{campione}}$$

dove F è la portata volumetrica di gas entrante [mL/h] e V_{campione} il volume [mL] del campione in prova.

Il volume del campione è calcolato dalla massa e dalla densità apparente del materiale adsorbente, misurata su un volume noto. La densità dei campioni di carbone è risultata essere 0.49 g/mL, quella della silicagel 0.91g/mL.

Le curve dei campioni di carbone attivo presentano una rottura più ripida e netta rispetto ai campioni di silica gel (SG); questi ultimi inoltre raggiungono il plateau ad una concentrazione di L2 più bassa rispetto ai carboni, che dopo la rottura lasciano passare la quasi totalità dell'azoto+L2 effluente.

Tra i carboni provati le migliori prestazioni in termini di adsorbimento di L2 (140 mg/g) le ha evidenziate il campione AC1 (Fig 3.5), addizionato con sali di rame e cromo. Tale campione si era già rivelato un buon adsorbitore nei confronti dell'acido solfidrico (H₂S).

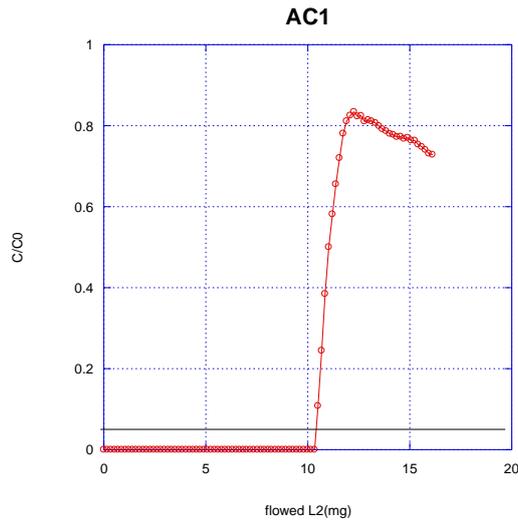


Fig 3.5 - Curve di breakthrough del campione di carbone AC1

I due campioni di carbone AC2_1 e AC2_2, impregnati con KOH, mostrano curve di breakthrough confrontabili (Fig 3-6), a differenza dei due campioni AC5, le cui curve di adsorbimento, mostrate in Fig 3.7, indicano che il processo di adsorbimento, pur portando ad una quantità di L2 adsorbito alla fine della prova confrontabile, ha seguito un processo più lento (campione AC5_1); questo si riflette in un valore di quantità di L2 a rottura (intercetta della curva con il valore al 5%, linea orizzontale nera) sensibilmente minore per il campione AC5_1 che per il AC5_2.

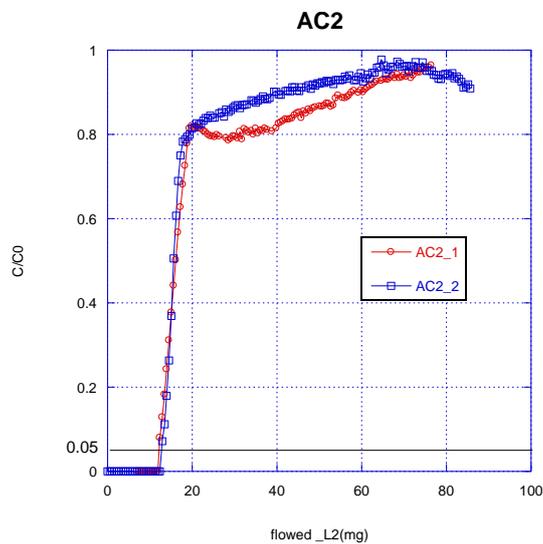


Fig 3.6 - Curve di breakthrough dei due campioni di carbone AC2

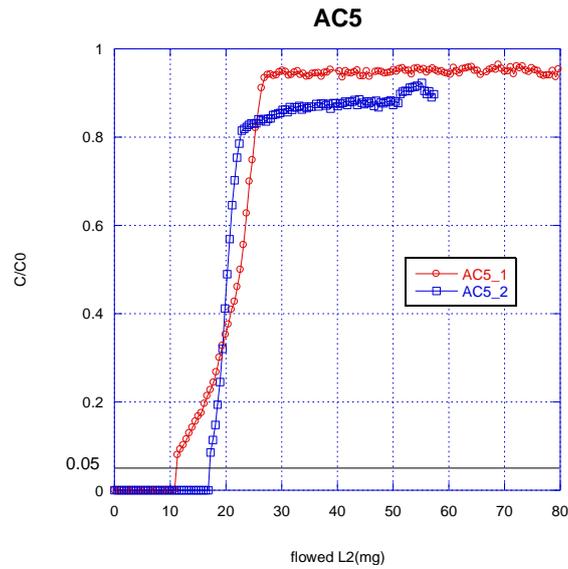


Fig 3.7 Curve di breakthrough dei due campioni di carbone AC5

I campioni di carbone AC6, impregnati con KI, sono quelli che, tra i carboni, hanno mostrato minore capacità adsorbente (fig. 3-8).

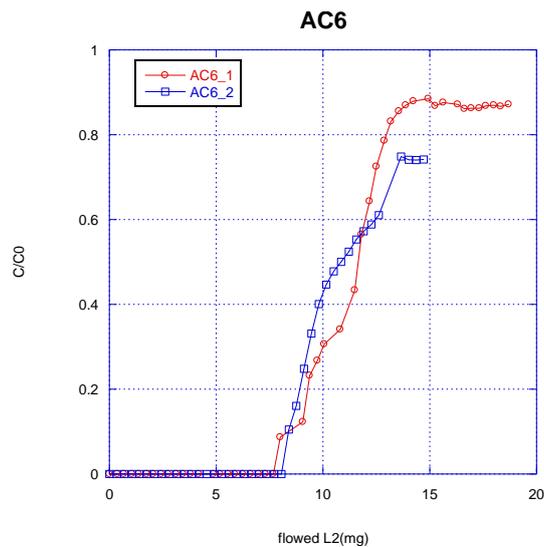


Fig. 3-8 - Curve di breakthrough dei due campioni di carbone AC6

I carboni AC3 non impregnati, le cui curve di breakthrough sono mostrate in Fig 3.9 (AC3_1) e Fig 3.10 (AC3_2), hanno mostrato una buona capacità adsorbente, intorno a 110 mg/g. Ovviamente, poiché la quantità di carbone del campione AC3_1 è doppia rispetto al AC3_2 risulta doppia la quantità di L_2 adsorbita.

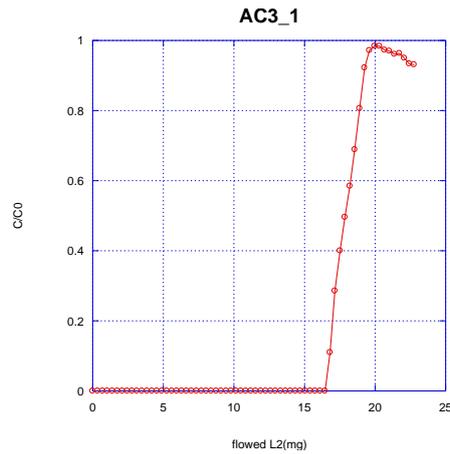


Fig 3.9 - Curva di breakthrough del campione AC3_1 non impregnato

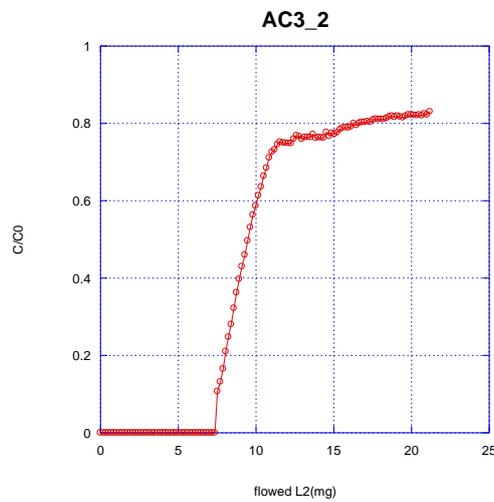


Fig 3.10 - Curva di breakthrough del campione AC3_2 non impregnato

La migliore prestazione dei carboni non impregnati rispetto a quelli impregnati con KOH e KI molto verosimilmente riflette la riduzione di area superficiale conseguente all'impregnazione.

? per Giulia : toglierei questa frase Misure BET sono previste nei prossimi giorni per verificare tale assunzione.

In Fig.3.11 sono mostrate le curve relative ai quattro campioni SG, che presentano, in contrasto con quanto riportato in letteratura, capacità adsorbenti e concentrazioni di L2 dopo la saturazione inferiori ai carboni attivi; i tempi di saturazione, il tempo cioè che intercorre dalla rottura al raggiungimento del plateau sono più lunghi. Il raggiungimento di un valore al plateau più basso e gli andamenti delle curve, che mostrano un massimo e una successiva decrescita, fanno ipotizzare

l'occorrenza di reazioni chimiche concomitanti all'adsorbimento ma con tempi caratteristici più lunghi. Tale ipotesi andrà verificata con ulteriori analisi sui campioni dopo i test di adsorbimento e sull'analisi allo spettrometro di massa dei prodotti durante il desorbimento.

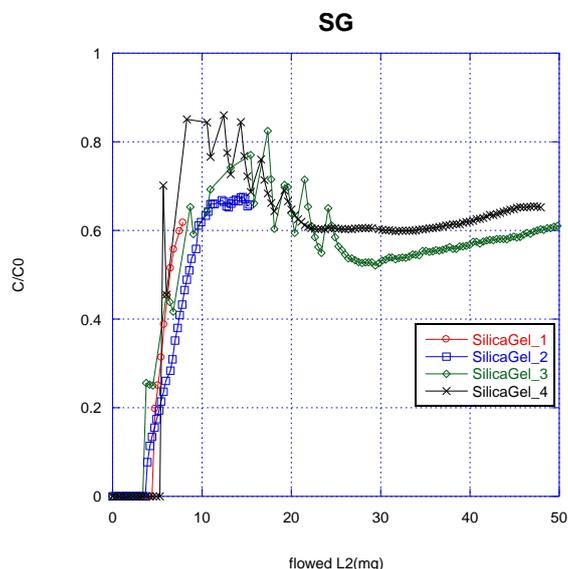


Fig 3.11 Curve di breakthrough dei campioni SG

Il confronto (tab. 3.3) delle capacità adsorbenti dei diversi materiali con i risultati della spettroscopia EDX sulla quantità di silicio eseguita su uno spot di 5 mm di diametro, prima e dopo il test di adsorbimento, mostra una buona correlazione: il campione che ha evidenziato la capacità adsorbente più alta nei confronti del L2, l'AC1, mostra anche la maggiore quantità relativa di silicio alla spettroscopia EDX.

Tab. 3.3 - Confronto tra i risultati delle misure di adsorbimento L2 e spettroscopia EDX

Campione	EDX prima (c/s) Su d=5mm	EDX dopo (c/s) Su d=5mm	Capacità Ads (mg/g)
AC1	0.264	2.39	140
AC2_1	0.530	1.44	87
AC2_2	0.530	1.83	86
AC3_1	0.713	2.65	113
AC3_2	0.713	2.83	100
AC5_1	0.084	2.73	80
AC5_2	0.084	2.49	113
AC6_1	0.264	1.46	53
AC6_2	0.264	1.35	62

3.5 CONCLUSIONI ED ATTIVITÀ FUTURE SUI SILOXANI

Le attività di caratterizzazione di materiali carboniosi per l'abbattimento è stata realizzata sottoponendo vari carboni attivi commerciali (tra cui quelli che avevano dato i migliori risultati verso la rimozione dell'H₂S) e una tipologia di gel di silice a test dinamici con l'invio di esa-metil-di-siloxano (L2) in azoto come gas di prova.

Tra i materiali utilizzati quelli che sperimentalmente hanno mostrato le migliori prestazioni sono un carbone attivo non impregnato (AC3) ed carbone attivo (AC-1) funzionalizzato con Sali metallici, già riscontrato più efficace nell'abbattimento dell'H₂S. Le prime ipotesi portano ad attribuirne la motivazione all'elevata superficie specifica (confermata da analisi BET). Tali risultati sono anche stati confermati dalle prove spettroscopiche EDX.

Le prove con il gel di silice, previsto efficace dai dati di letteratura nella rimozione di silicati, non ha fornito dati convincenti e coerenti. Questo ha portato ad un esame critico dell'impostazione della sperimentazione, evidenziando le difficoltà e problematiche sia di gestione che di misura dell'L2 in fase gassosa.

A valle quindi dell'esperienza acquisita saranno apportate modifiche al sistema di caratterizzazione, quale quella di operare non più con L2 in fase gassosa in N₂, bensì in fase liquida, con miscelazione e diluizione in azoto. Il sistema così pensato, basandosi esclusivamente sulla tensione di vapore dell'L2 e sulla diluizione misurata in azoto, dovrebbe permettere, se non una accuratezza migliore della bombola certificata, almeno una stabilità ed una ripetibilità maggiore nelle misure.

Con queste modifiche del circuito la sperimentazione proseguirà riconfermando dapprima i dati ottenuti nelle prove qui presentate, come validazione del nuovo sistema di preparazione della miscela e quindi con ulteriori prove con i materiali non esaurientemente provati (in particolare il gel di silice).

La sperimentazione presentata, non risultando quindi esaustiva, si protrarrà oltre la fine di questo progetto. Saranno studiati l'attuale comportamento del gel di silice e gli effetti che le variabili tenute attualmente costanti (temperatura e lo stato di umidificazione sia del campione che del gas) comportano sulle prestazioni dei vari campioni.

Si effettueranno, sui campioni con migliori prestazioni, dei ciclaggi di adsorbimento/desorbimento, per studiarne l'eventuale progressivo decadimento.

Le prestazioni del miglior materiale adsorbente, saranno verificate anche con un altro siloxano, il D5 (deca-metil-ciclo-penta-siloxano - D5) già acquisito, per verificare il comportamento, presumibilmente simile a quello prodotto dall'L2. La bassa volatilità del D5 comporterà modifiche al circuito con l'introduzione di fasce riscaldate da apporre alle attuali tubazioni.

Prove finali, potranno essere effettuate con una miscela simulante il biogas, con la presenza quindi di CO₂ e CH₄ e di H₂S, per studiare la competizione tra i gas all'adsorbimento e la riduzione di prestazioni dovuto alle resistenze in fase gassosa.

Le informazioni preliminari ottenute sul comportamento di alcuni carboni sono state comunque utilizzate per la progettazione del prototipo.

4. PROGETTAZIONE PROTOTIPO DA BANCO

I risultati ottenuti durante la fase sperimentale hanno portato ad individuare uno dei carboni attivi come quello con maggiore capacità di rimozione dell'H₂S, migliore selettività in caso di presenza di CO₂, elevata capacità di rimozione verso i siloxani, buona capacità di adsorbimento verso l'HCl (anche se di poco inferiore a quella mostrata delle zeoliti). Tale carbone, funzionalizzato con sali di rame e di cromo, è stato selezionato come riferimento nella progettazione del prototipo scala banco. Nel dimensionare il prototipo si è considerato come inquinante il solo H₂S, in quanto sempre presente ed in concentrazioni rilevanti rispetto ad HCl e siloxani (valori tipici di concentrazione in un biogas si attestano intorno a 5 ppm). In ogni caso come dimostrato sperimentalmente lo stesso carbone è in grado di rimuovere tutti gli inquinanti citati.

Si è deciso di analizzare quattro condizioni differenti, riportate nella tabella 1 seguente:

Tab.4.1 – ipotesi di configurazioni possibili per il sistema di clean-up

	Condizioni operative	Cap. Ads. Sper. g H ₂ S/ g carb.	Massa Carb. (1500 h)	Massa Carb. (3000 h)
I	30 °C, no O ₂	0.0972	527 g	1056 g
II	30°C, con O ₂	0.191	269 g	536 g
III	90 °C, con O ₂	0.37	138 g	277 g
IV	120°C, con O ₂	0.42	122 g	244 g

Come si osserva dalla tabella è stato ipotizzato di operare sia con un biogas privo di ossigeno, che con biogas con tracce di ossigeno, a temperatura ambiente o superiore.

Per ognuno dei casi esposti è stata calcolata sperimentalmente la capacità di adsorbimento del carbone utilizzato (definita come g H₂S adsorbito / g carbone utilizzato). In funzione di questo parametro, ipotizzando di alimentare il reattore di clean-up con una corrente di biogas di 0.5 Nm³/h (circa 1 kW di potenza installata) inquinata da 50 ppm di H₂S, è possibile calcolare la quantità di carbone necessario a seconda del tempo di funzionamento richiesto dal reattore stesso. Nella tabella, nello specifico sono riportati i casi a 1500 h e 3000 h.

Come è naturale aspettarsi la quantità di carbone da caricare diminuisce all'aumentare della capacità adsorbente del materiale stesso. Nel caso IV, 122 g di carbone (al costo indicativo di 15 euro/kg) sono sufficienti per purificare la portata di biogas richiesta, per un tempo di 1500 h.

La fig. ..mostra il prototipo realizzato. I 122 g di carbone necessari occupano un volume di circa 270 cm³ (data la densità apparente dei pellets utilizzati pari a 0.45 g/cm³). Dunque dato il diametro interno del reattore pari a 5 cm il letto di carboni si sviluppa per un'altezza pari a circa 14 cm. Il raggiungimento della temperatura richiesta di 120°C è garantito attraverso una resistenza elettrica esterna. Tutto il sistema è poi coibentato per il mantenimento della temperatura.

Naturalmente nella realizzazione di un impianto su scala reale valutazioni tecnico economiche saranno necessarie per valutare la convenienza di ridurre la quantità di materiale adsorbente rispetto ai costi aggiuntivi legati al consumo energetico per portare il reattore in temperatura ed alla maggiore complessità del sistema, dovrà essere realizzato uno schema di processo che tenga conto di tutta la linea Digestore/Clean-up/Reforming/Cella per valutare la possibilità di eventuali recuperi di calore.

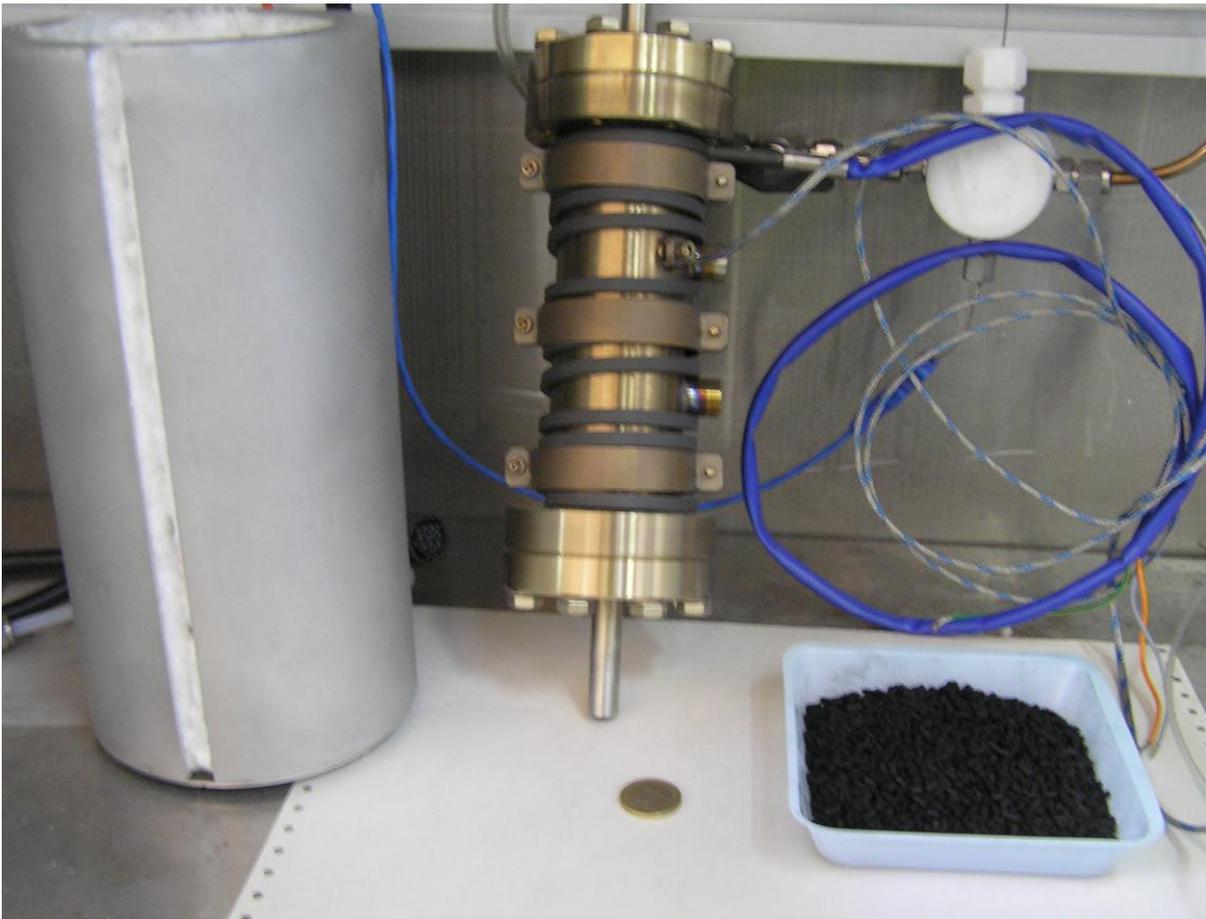


Fig. 2 – Prototipo scala banco per sistema di clean-up