



Ente per le Nuove tecnologie,  
l'Energia e l'Ambiente



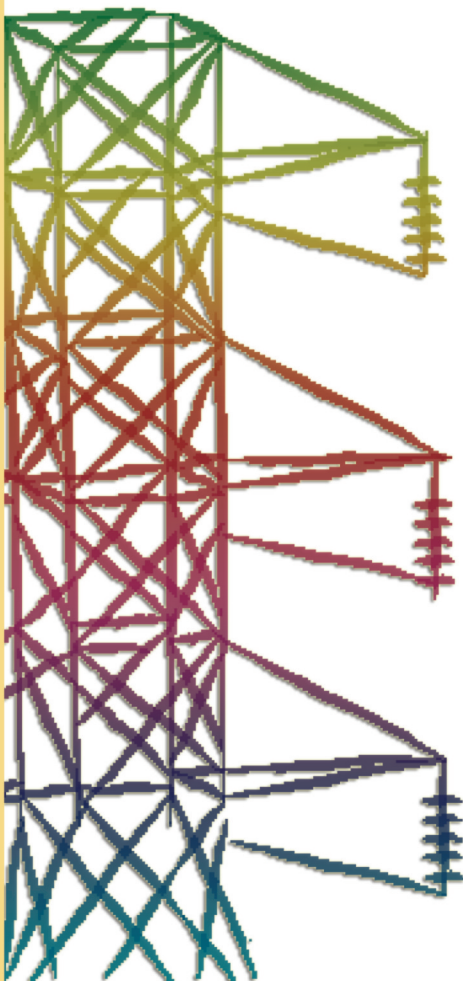
*Ministero dello Sviluppo Economico*

## **RICERCA SISTEMA ELETTRICO**

---

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

**Giulia Monteleone, Valentina Naticchioni**





Ente per le Nuove tecnologie,  
l'Energia e l'Ambiente



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA SISTEMA ELETTRICO

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

*Giulia Monteleone, Valentina Naticchioni*

ALIMENTAZIONE DI CELLE A CARBONATI FUSI CON BIOGAS: SPERIMENTAZIONE DEI PROCESSI E PROGETTAZIONE DI UN SISTEMA COMPLETO DIGESTORE/ CLEAN U; PROVE IN CELLA CON GAS SIMULANTI, CON COMPONENTI SIA TRADIZIONALI CHE INNOVATIVI

Giulia Monteleone, Valentina Naticchioni (ENEA)

Marzo 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

## **Introduzione**

L'obiettivo del Programma nell'arco dei 3 anni, è quello di contribuire allo sviluppo di tecnologie e processi innovativi da impiegare per la messa a punto di sistemi cogenerativi con celle a combustibile con caratteristiche competitive in termini di prestazioni, costi e durata.

Le attività riguardano in maniera prioritaria lo sviluppo dei sistemi con celle a carbonati fusi, anche con riferimento ad una delle applicazioni più promettenti, quella che prevede l'alimentazione con biogas e gas derivante da biomasse. Tale gas prima di essere inviato in cella deve essere ovviamente trattato e purificato di tutti gli inquinanti eventualmente presenti, che danneggerebbero la cella stessa.

Tra gli obiettivi finali del Programma è previsto proprio lo sviluppo di un sistema per la purificazione del biogas proveniente da digestione anaerobica.

## **Risultati I anno**

Nel primo anno di attività è stato inizialmente condotto uno studio sullo stato dell'arte delle diverse tecnologie disponibili per l'abbattimento dei composti dello zolfo, individuando nell'adsorbimento uno dei sistemi più diffusi ed in grado di spingere la purificazione fino ai limiti richiesti per l'alimentazione in una cella a carbonati fusi (0.5÷1 ppm).

Dalle prime analisi fatte dai dati di letteratura è emerso come non sia facile individuare materiali in grado di rimuovere al di sotto dei valori limiti tutti i composti solforati. Generalmente essi sono selettivi verso alcuni composti piuttosto che altri.

Per risolvere il problema una soluzione potrebbe essere quella di una purificazione a più stadi, approccio che verrà seguito nello svolgimento del progetto.

In parallelo a tale studio teorico, una serie di campioni di materiali commerciali, tipicamente utilizzati per applicazioni analoghe, sono stati individuati ed acquisiti (in allegato tabella riassuntiva dei materiali raccolti). Gli stessi suddivisi per classi, quali:

- carboni attivi
- carboni attivi impregnati con KI e KOH
- Zeoliti
- Ossidi metallici

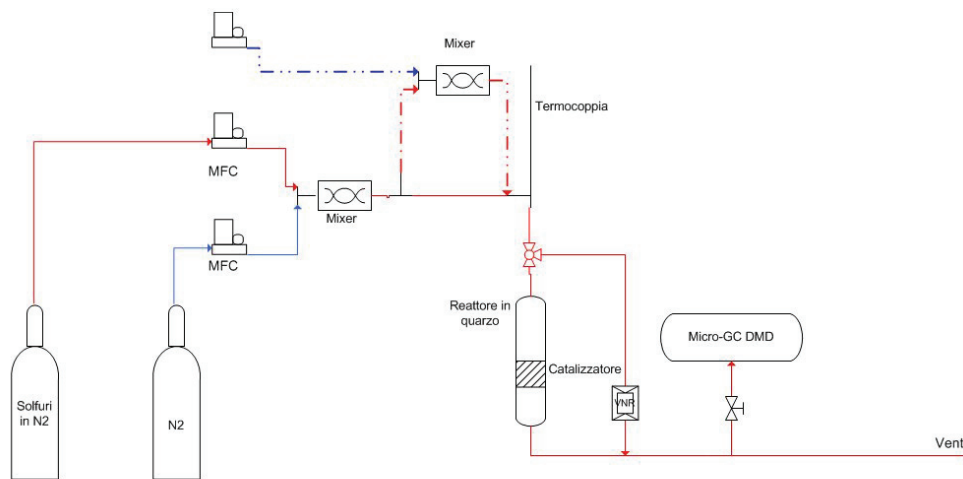
Per ognuno di tali campioni è prevista una caratterizzazione chimico-fisica, condotta con le seguenti tecniche:

- Porosimetria: adsorbimento di N<sub>2</sub> per la misura dell'area specifica, del volume dei micropori e dei mesopori e la distribuzione del diametro dei pori;
- XRD: Diffrazione dei raggi x per la determinazione della struttura cristallina dei campioni.
- ANALISI CHIMICA ELEMENTARE o FLUORESCENZA AI RAGGI X: determinazione della composizione chimica dei catalizzatori;
- ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TG): per la determinazione di eventuali cambiamenti della superficie attiva a seguito della reazione;

- TPR/TPD/TPO: determinazione del pH superficiale dei composti e delle modifiche avvenute ai centri attivi dopo reazione
- SEM: determinazione della morfologia dei campioni prima e dopo reazione.

Una prima caratterizzazione di tali campioni è iniziata nel corso del primo anno di attività, con lo scopo di definire le caratteristiche dei materiali disponibili, sia in forma di pellets che come polvere. In allegato si riportano a titolo di esempio alcune analisi al SEM condotte su due campioni commerciali.

A valle della caratterizzazione chimico-fisica dei campioni, sono previsti, nel secondo anno, i test catalitici degli stessi materiali in reattore. La stazione di prova per tali test, interamente progettata a conclusione del primo anno, è riportata in figura:



Il reattore (reattori nel caso in cui vengano provati due stadi di purificazione in serie) è realizzato interamente in quarzo, materiale inerte ai composti dello zolfo e ad eventuali altri inquinanti. Tutte le linee sono “sulfinert”, ossia in acciaio internamente trattate per essere anch’esse inerti ai composti dello zolfo. Il gas di processo sarà un gas simulato che riproduce la composizione tipica di un biogas proveniente da digestione anaerobica di reflui zootecnici. L’apparato sperimentale si completa di un gas cromatografo per l’analisi delle composizioni delle miscele entranti ed uscenti dal reattore, consentendo dunque di verificare l’avvenuto abbattimento dei composti dello zolfo al di sotto dei valori limiti richiesti.

L’attività proseguirà nel secondo anno con test catalitici in reattore di materiali commerciali in una prima fase e successivamente di materiali sintetizzati presso i ns laboratori.

## **Appendice A**

### **Elenco campioni commerciali**

N	Fornitore e contatto principale	Stigla	Recuperato da	Contaminante rimosso	Tipologia	Umidità richiesta ottimale	T ottimale	Dimensione	Note specifiche	N campioni	Ordine ENEA	Costo	Note ENEA	Not e personali
1	Fraunhofer - Mr Urban Wolfgang	Dopepac-sulfo-100	ANSALDO - F. Federici	Composti dello zolfo	Carboni attivi	>60% (anche a saturazioni)	>20°C	4 mm	Richiesta ossigeno: O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> S=1:1	1 - 40 g		gratuito	MANCA IL DATASHEET	
2		NORIT ROZ3		H2S e mercaptani	Carboni attivi impregnati (KI<5%)	40% - 80%	<100°C	≈3 mm	O <sub>2</sub> pari ad almeno due volte H <sub>2</sub> S	1 - 40 g		gratuito	Le dimensioni degli estrusi sono variabili	
3		NORIT RGM3		H2S e mercaptani	Carboni attivi impregnati (Cu II < 8% e Cr VI < 4%)	0 - 95% (no condensa)	<100°C	≈3 mm	Non necessita di ossigeno	1 - 40 g		gratuito		CAMPIONE 1
4	NORIT SPA - Dr Besozzi	NORIT RKL <sup>b</sup>	ANSALDO - F. Federici	Composti dello zolfo	Carboni attivi impregnati (KI<5%)	>40% (no condensa)	<100°C	1 mm	Terza alternativa per la desolforazione	1 - 40 g		gratuito		CAMPIONE 2
5		NORIT RBL <sup>b</sup>		Silossani	Carbone	< 60%	<100°C	1 mm		1 - 40 g		gratuito		
6		NORIT RBAAL <sup>b</sup>		Composti acidi	Carboni attivi impregnati (KOH<15%)	> 30% (no condensa)	<100°C	1 mm		1 - 40 g		gratuito		
7	Carbonfilter SAS - Dr Mossero	Multisorb DS SH4	ANSALDO - F. Federici	Composti acidi e maleodoranti (H <sub>2</sub> S, HCL, HF)	Carboni attivi impregnati con composti alcalini (NaOH)	Bassa	Ambiente	3x5 mm		1 - 40 g		gratuito	Cilindretti di varie dimensioni 3x5 mm (vanno "rotti" per poter essere provati)	
8	SICAV SRL - Dr Cimmini	SICAV SI 30K <sup>c</sup>	ANSALDO - F. Federici	Composti acidi e maleodoranti (H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , mercaptani)	Carboni attivi impregnati al 10% con KOH	La più bassa possibile	Ambiente o poco più alta	3 mm	Non c'è necessità di O <sub>2</sub> , valutare dispositivo per rimozione polveri di carbone trascinante con il flusso. Capacità H <sub>2</sub> S >0.15 g/cm <sup>3</sup>	1 - 40 g		gratuito	In realtà il campione sembra 3x5 mm, gli estrusi hanno dimensioni variabili	
9	CALGON CARBON - Dr Martino	SOLCARB <sup>TM</sup> KS3	ANSALDO - F. Federici	Composti dello zolfo (H <sub>2</sub> S, Ioli e solfuri organici)	Carboni attivi impregnati (ma di <i>cosaz</i> )	>10%	richiesta T>10°C	3mm	Eccesso di ossigeno richiesto, deve essere 1.8 volte quello necessario per la reazione H <sub>2</sub> S -> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Dal grafico inviato, l'assorbimento risulta aumentare al crescere dell'umidità relativa. Bed contact 2-10s, bed depth 1.2m, linear velocity up to 0.4m/s. Usati per la purificazione di NG e biogas	1 - 40 g		gratuito	Cilindretti di varia misura.	CAMPIONE 3
10	CALGON CARBON - Dr Magli <sup>b</sup>	ENVIROCARB AP3-60 <sup>d</sup>	ANSALDO - F. Federici	Oil e VOC	Carboni attivi impregnati (ma di <i>cosaz</i> )	Nessuna indicazione	Simulazione effettuate a 50°C	3 e 4 mm	superficial contact time 0.5-5s, bed depth 0.2-2m, linear velocity 0.05-0.5m/s. Riattivazione termica.	1 - 40 g		gratuito	Nel campione cilindretti di varie misure, forse anche 5 mm	
11		STIX 4mm		Gas acidi e composti dello zolfo	Carboni attivi impregnati (soluzioni alcaline)	>40% (no condensa)	Simulazione effettuate a 50°C	4 mm	O <sub>2</sub> almeno 1,8 volte il rapporto stechiometrico rispetto a H <sub>2</sub> S. Bed contact 2-5s, Bed depth 0.05-3m, linear velocity up to 0.5m/s	1 - 40 g		gratuito	Cilindretti che vanno "rotti" per essere testati.	
12		SERTECO 360C3	ANSALDO - F. Federici					3x5 mm		1 - 40 g		gratuito	NON IN LISTA, MA TRA I CAMPIONI FORNITI DA ANSALDO. NON SI HANNO INFO	
13	NORIT SPA	NORIT RGM1		Composti dello zolfo e mercaptani	Carboni attivi impregnati (come RGM 3?)			1 mm		2		gratuito	NON È STATO TROVATO	
14		NORIT RGM3		H2S e mercaptani	Carboni attivi impregnati (Cu II < 8% e Cr VI < 4%)			3 mm		1		gratuito	Principalmnte eliminazione di H2O e CO2	
15	GRACE DAVISON	SYLOBEAD MS C 542	TURBOCARE - Orsello	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S mercaptani	Alluminosilicati (zeoliti 10A)			sfere 2,5 - 5	H2S-Adsorption capacity = 11%, (5storr, 25°C).	1		gratuito	Principalmnte eliminazione di HC e H2O	
16		SYLOBEAD MS C 522		Purificazione gas e liquidi da H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	Alluminosilicati (zeoliti 5 A)			sfere 1,6 - 2,5	H2S-Adsorption capacity = 10%, (5storr, 25°C).	1		gratuito	Principalmnte eliminazione di H2O e H2S	CAMPIONE 4
17		SYLOBEAD MS C 534		Purificazione gas da H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	Alluminosilicati (zeoliti 5 A)			sfere più grandi 1,6 - 2,5	H2S-Adsorption capacity = 10%, (5storr, 25°C)	1		gratuito	Principalmnte eliminazione di H2O e H2S	
18		SYLOBEAD MS C 544		H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	Alluminosilicati (zeoliti 10 A)			1.6 - 2.5				gratuito	NON È STATO TROVATO	
19	BASF	SELEXSORB COS	BASF - Danma Re hms	H <sub>2</sub> S, CO2	Allumina attivata			Sfere 1mm	Rigenerabile	1 - 1 kg		gratuito	Non hanno esperienze nel clean-up del biogas	
20	SUD-CHEMIE	SELEXSORB S1	SUD-CHEMIE - Norbert Wozel	Silossani	Carboni attivi (Adsorbenti -zeolite allumina)				Single use	1 - 1 kg		gratuito	NON È STATO TROVATO	Esperienza nel clean-up del biogas
21	HALDOR TOPSOE - John Hansen	FCDS-G56	HALDOR TOPSOE	H <sub>2</sub> S, COS	MnO <sub>2</sub> + CuO (entrambi >25 %)			cilindrica 1,6 mm				800 €		Esperienza nella rimozione di solfuri.
		HTZ-3		H <sub>2</sub> S	ZnO > 99% e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 1%	300-400°C		estusi 4 mm e lunghezza 4-8 mm	E' stato suggerito di utilizzare il materiale a valle di un trattamento con carboni attivi, essendo questo prodotto molto costoso. Da tempo usato dalla Haldor Topsoe	1 - 1l		gratuito		

## Appendice B

### Caratterizzazioni SEM

#### - RGM 3 pellet (NORIT)

Da datasheet: Carbone > 90%; Cu (II) < 8%; Cr (VI) < 4%

Dall'immagine 355x100ptBm risulta che il pellet non ha una superficie liscia essendo composto di numerosi aggregati di dimensioni variabili, tale evidenza è in accordo con la natura prettamente carboniosa del materiale (il carbone ha delle proprietà meccaniche che non consentono una compressione omogenea, anche gli estrusi risentono di questa peculiarità). La mappatura degli elementi riportata nell'immagine 355x100ptBmap mostra che oltre ai metalli dichiarati nel datasheet, sono presenti: Tantalio, in notevole quantità e distribuito omogeneamente; Magnesio, potassio, calcio in piccole quantità e probabilmente residui del processo di produzione; ferro e molibdeno probabili residui degli acciai costituenti gli impianti di produzione.

#### - RGM3 polvere (NORIT)

Dalla macinazione dei pellet in una giara elettrica, è stata ottenuta la polvere sottoposta ad analisi.

L'immagine 355x250ptAm (ingrandimento 250) rivela sulla superficie dei granuli sono presenti particelle a dimensione variabile e notevolmente minore, ciò viene confermato dall'ingrandimento 1000x (immagine 355x1e3ptAm) dove si possono distinguere degli aggregati lamellari.

La mappatura degli elementi conferma i dati avuti nel caso del campione in pellet.

#### - FCDS GS 6 polvere (SUD CHEMIE)

Da datasheet:  $MnO_2 > 25 \%$ ;  $CuO > 25 \%$  non si conosce la natura del complemento a 100.

La polvere è stata ottenuta per macinazione manuale in pestello di giada perché il campione risultava facilmente frantumabile.

L'immagine 356x1e3ptAm rivela la presenza di aggregati di piccole dimensioni sul granulo in esame, ma di forma differente (vedi x conferma foto 356x1e4ptAm) rispetto al campione RGM3 polvere, a conferma della differente natura di due campioni.

Dalla mappatura degli elementi (immagine 356x1e3ptA map) si conferma la presenza maggioritaria di manganese e rame con una disomogeneità localizzata in corrispondenza della quale si evidenzia la presenza di silicio e alluminio. Ciò suggerisce che probabilmente il complemento agli ossidi sia un silico-alluminato (per inciso, dai raggi x risulta amorfo quindi non si può dire niente di più!).

#### - FCDS GS 6 pellet (SUD CHEMIE)

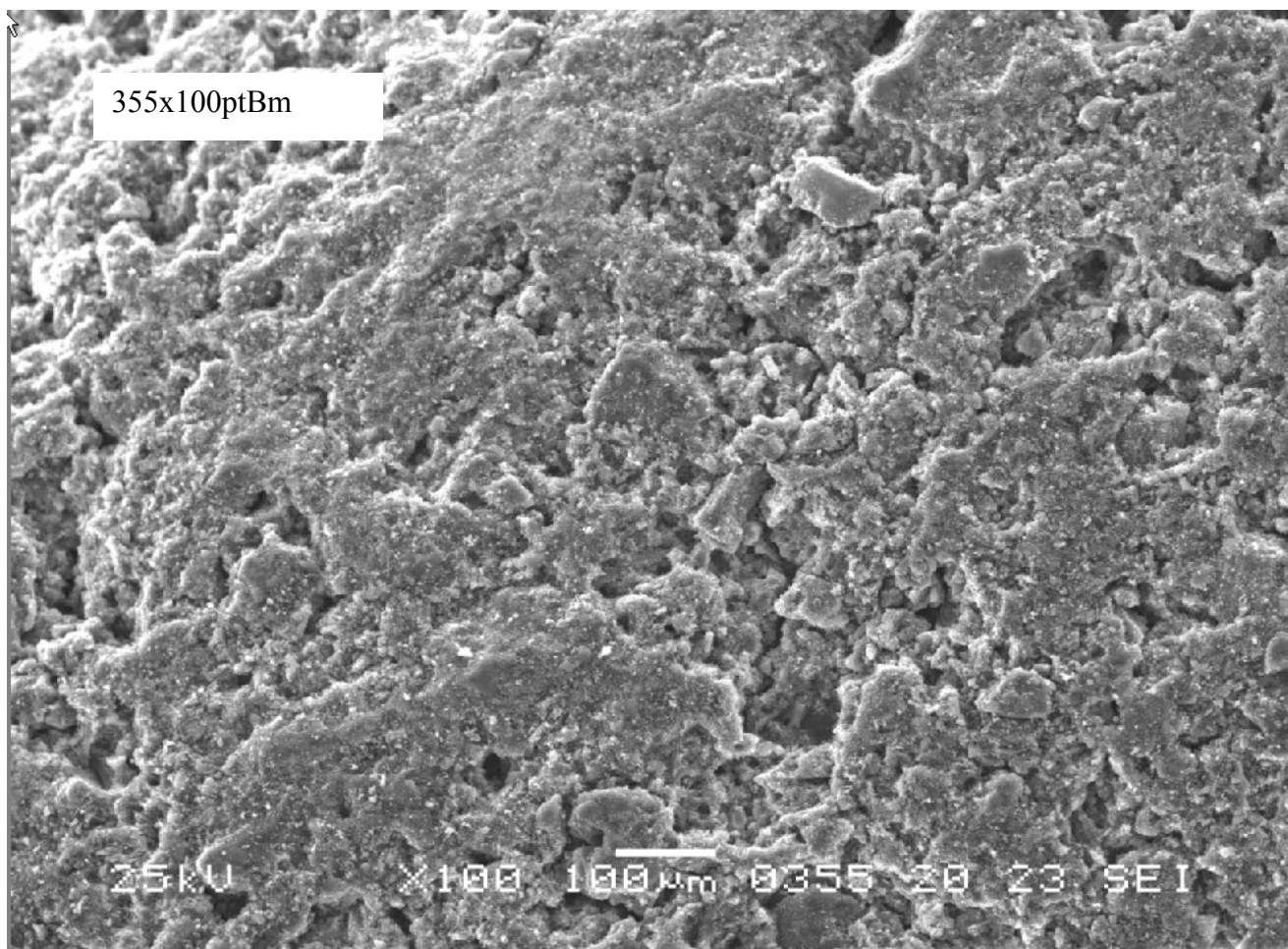
Come visibile in figura 356x100ptBm la superficie di questa tipologia di pellet risulta omogenea e liscia.

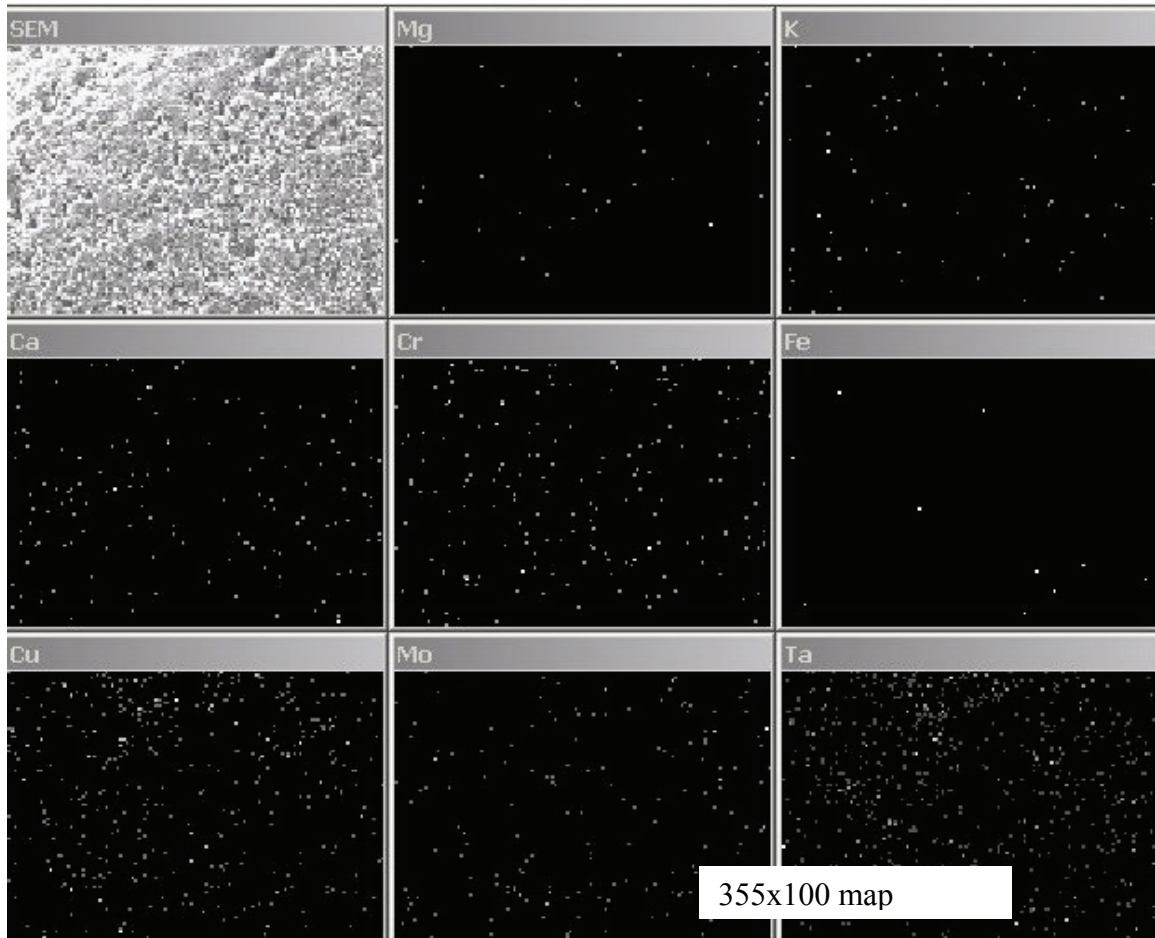
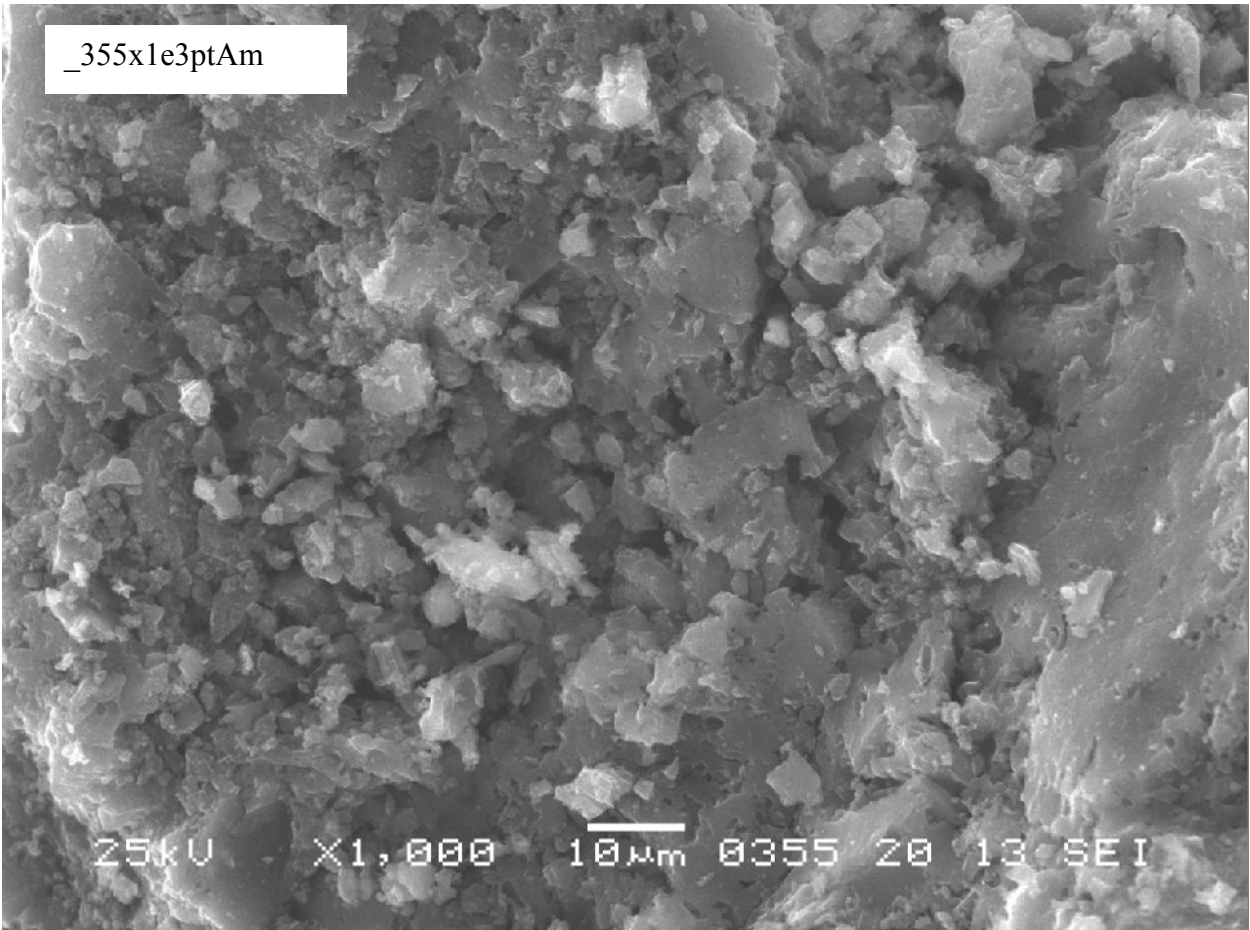
I risultati dell'analisi degli elementi confermano, come atteso, i risultati ottenuti nel caso del campione in polvere.



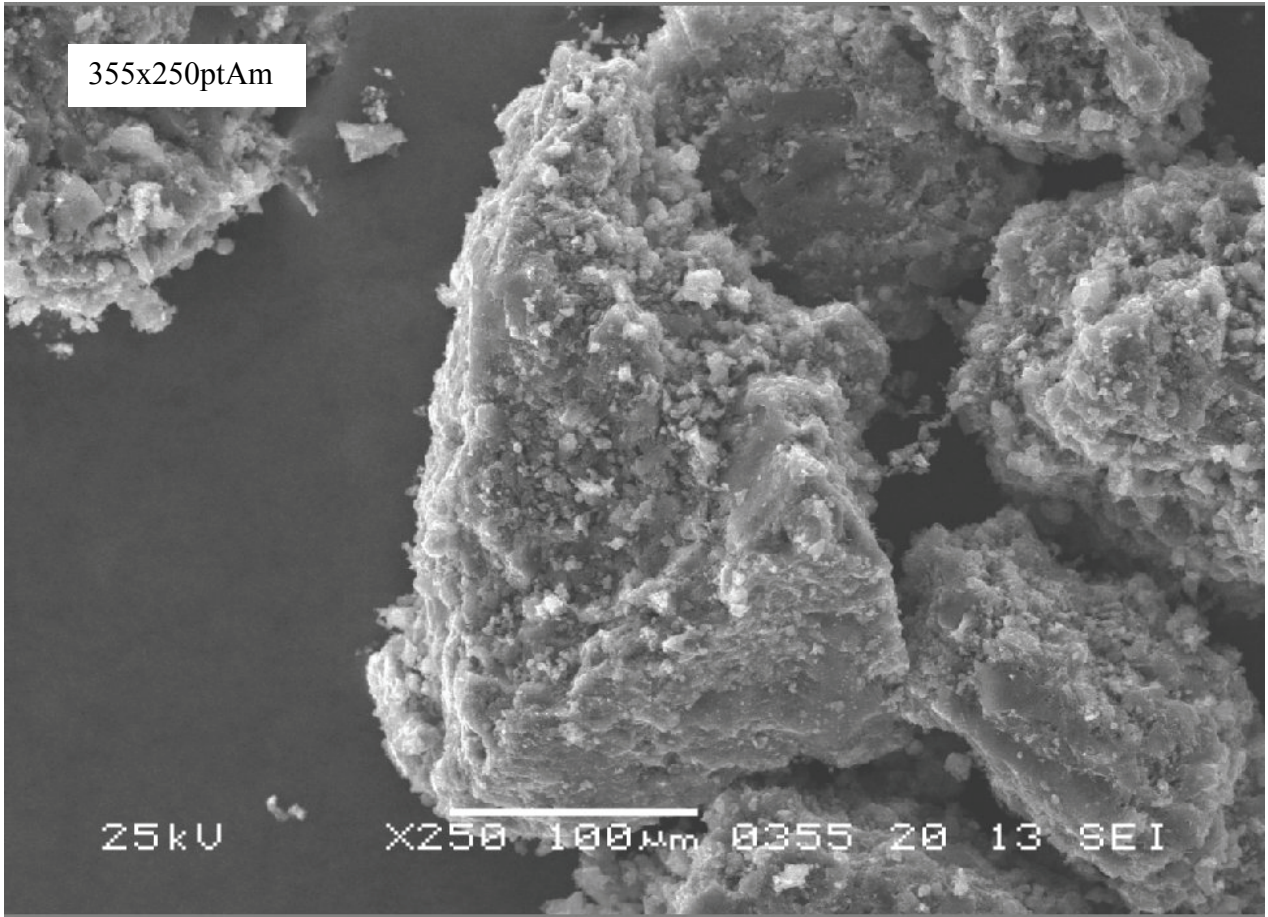
355x100ptBm

25KV X100 100um 0355 20 23 SEI



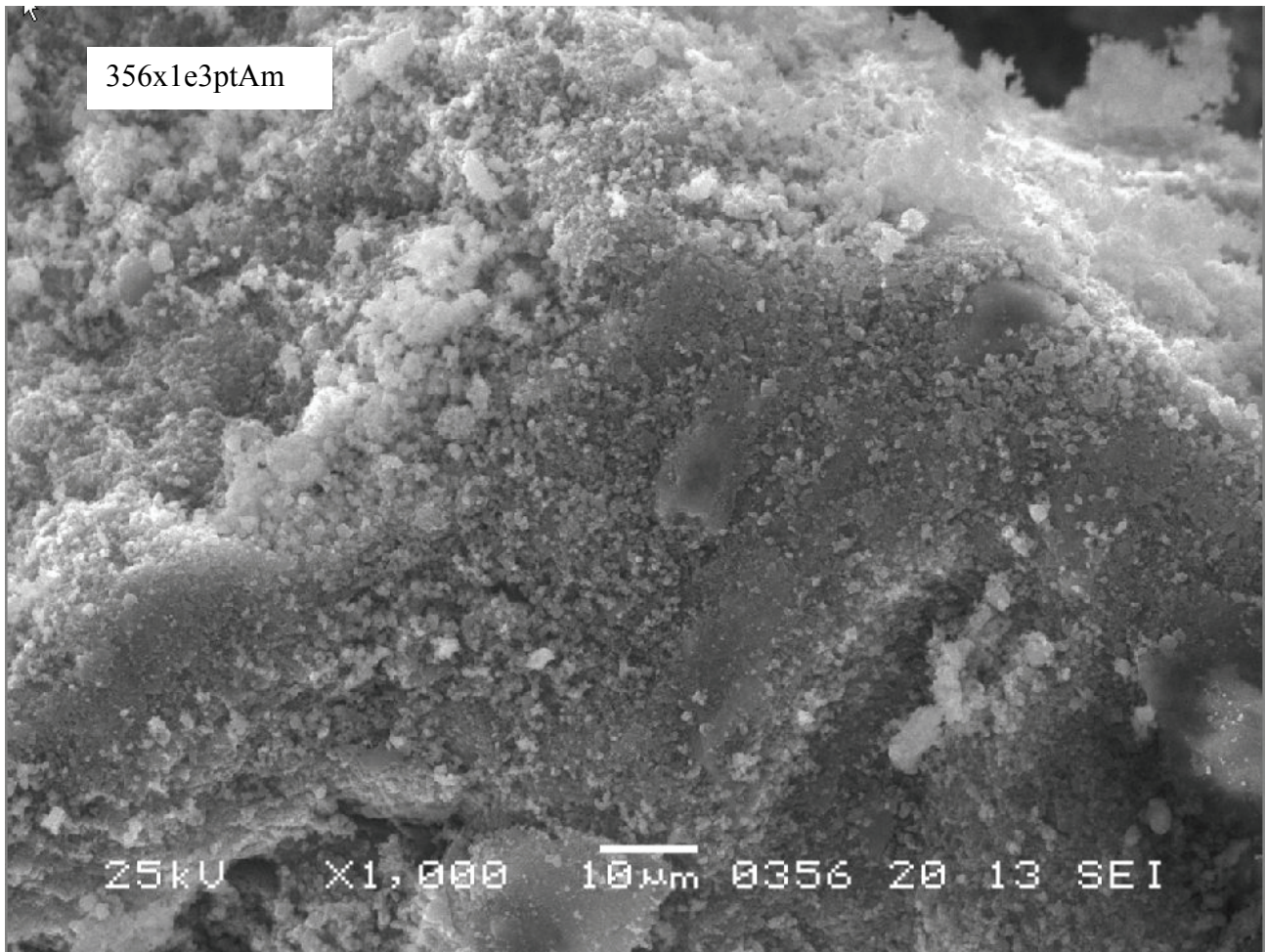


355x250ptAm



25kV

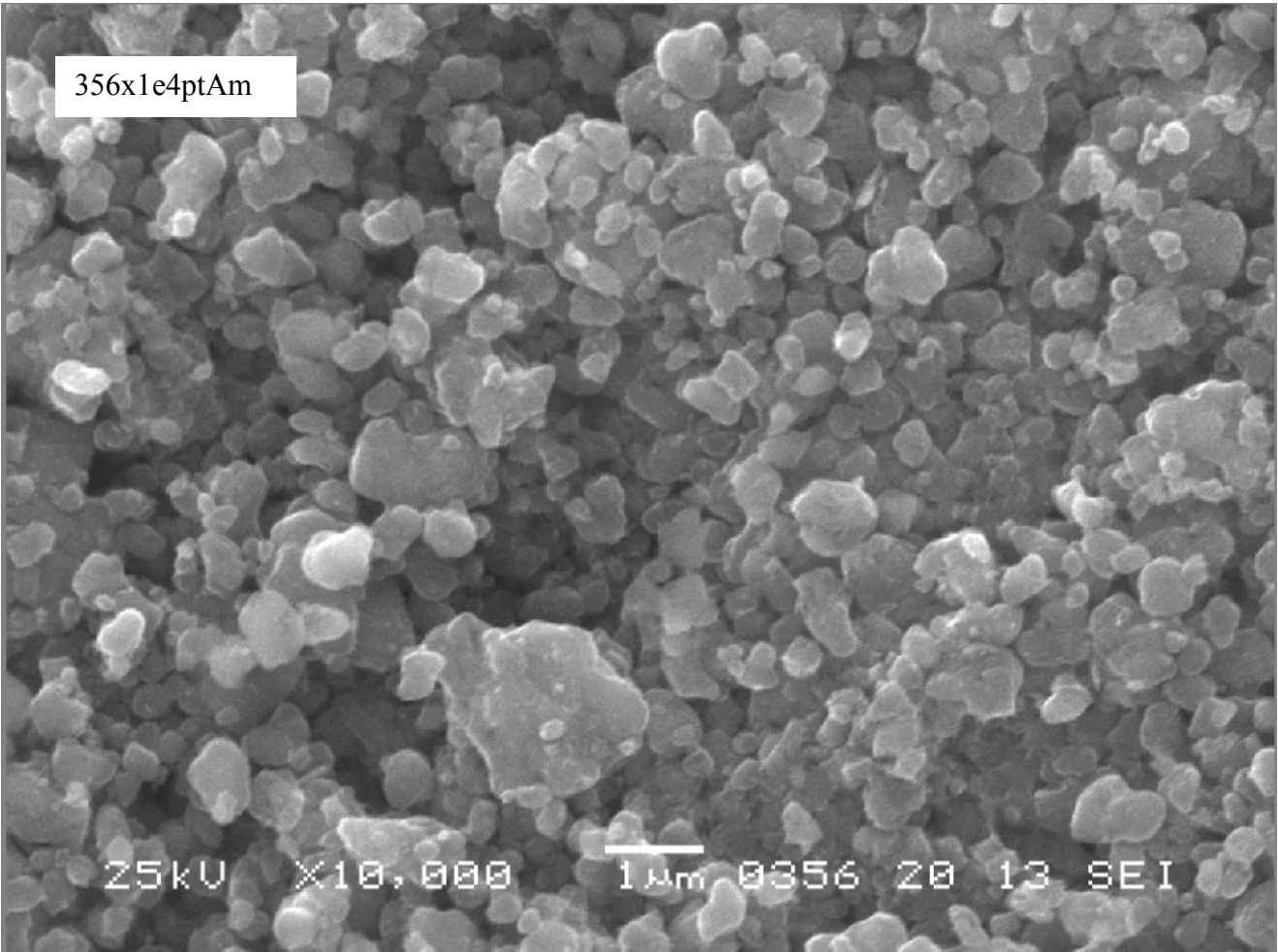
X250 100µm 0355 20 13 SEI



356x1e3ptA						
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	
Al	Ka	0.88	0.140	2.429	1.243	wt.%
Si	Ka	4.14	0.303	8.616	4.588	wt.%
K	Ka	5.78	0.358	4.667	3.460	wt.%
Ca	Ka	0.99	0.148	0.765	0.581	wt.%
Mn	Ka	69.99	1.247	64.409	67.096	wt.%
Cu	Ka	12.34	0.524	19.115	23.032	wt.%
				100.000	100.000	wt.%
						Total
kV		25.0				
Takeoff Angle		30.0°				
Elapsed Livetime		180.0				

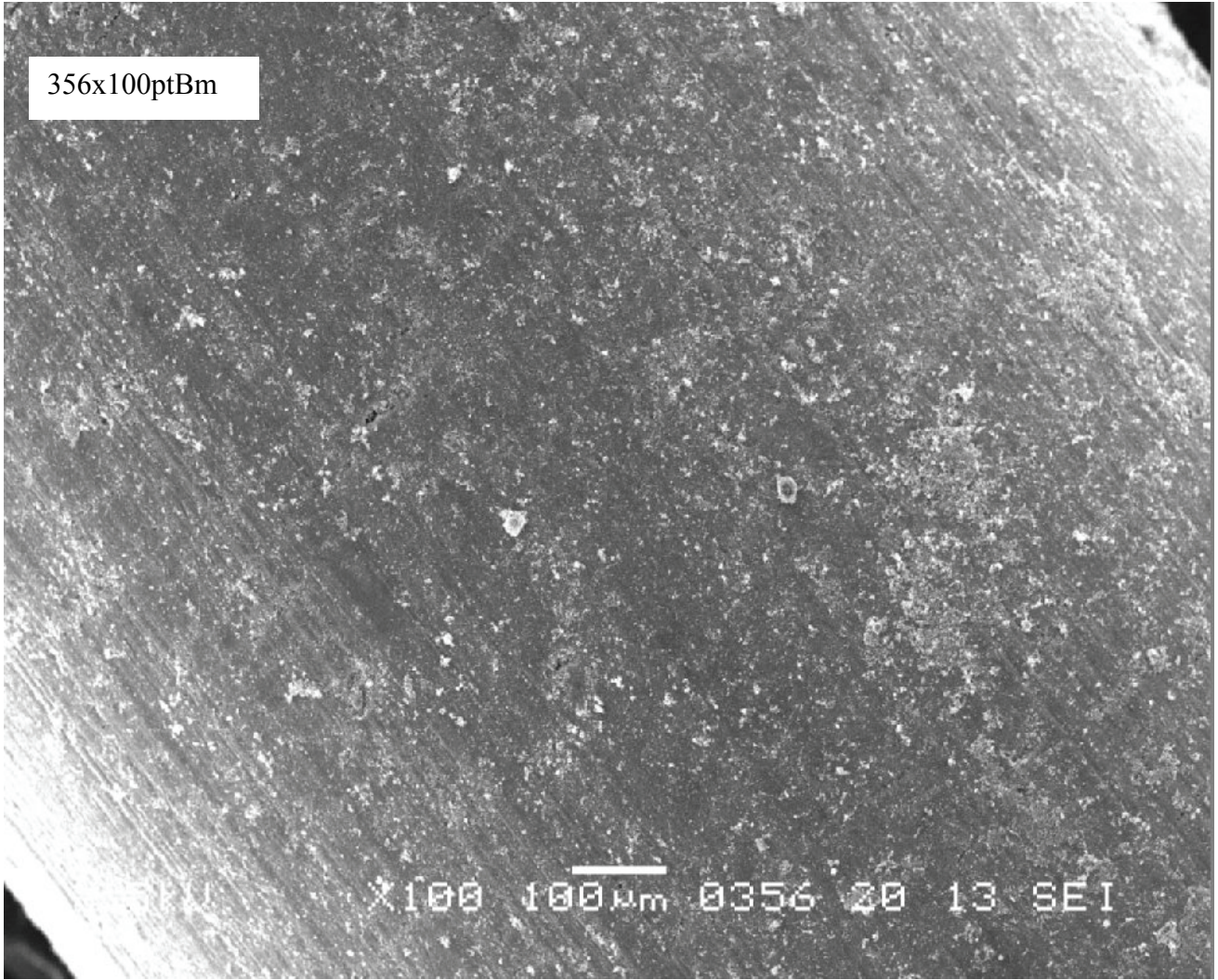
356x1e3ptAquant

356x1e4ptAm



25kV X10,000 1µm 0356 20 13 SEI

356x100ptBm



X100 100µm 0356 20 13 SEI