



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Clean-up di combustibili gassosi per sistemi con celle a combustibile

Simelys Hernandez, Guido Saracco





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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Clean-up di combustibili gassosi per sistemi con celle a combustibile

Simelys Hernandez, Guido Saracco



POLITECNICO DI TORINO - DISMIC
Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica
CRE3 Group Catalytic Reaction Engineering for Energy and Environment



CLEAN-UP DI COMBUSTIBILI GASSOSI PER SISTEMI CON CELLE A COMBUSTIBILE

Simelys Hernandez, Guido Saracco (Dipartimento di Scienza dei materiali e ingegneria chimica del Politecnico di Torino)

Luglio 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

1 Introduzione

L'adsorbimento é la tecnologia piú usata nei sistemi a celle a combustibile per rimuovere i composti che possono avvelenare i catalizzatori sia dei reattori di reforming che delle Celle a Combustibile.

In questo primo anno di progetto sono stati testati diverse tipologie di materiali adsorbenti commerciali (carboni attivi, zeolite, silice, allumina ed ossidi metallici) usati comunemente per la purificazione di combustibili gassosi, quali gas naturale, GLP e biogas. Per la desolforazione dei combustibili gassosi sono stati testati sei materiali adsorbenti, in modo tale da confrontare la loro selettività e capacità di adsorbimento verso i diversi composti solforati che si possono trovare nel gas naturale. Inoltre, per la purificazione del biogas sono stati testati due carboni attivi commerciali, adsorbenti che sono attualmente allo stato dell'arte per la dealogenazione di questo tipo di combustibile, in modo da identificare la loro capacità di rimuovere i composti organo clorurati che possono essere presenti, ad esempio, in un biogas da discarica.

2 Composizione del Gas Naturale e del Biogas da discarica

Per determinare i composti avvelenanti dei catalizzatori che si possono trovare nel gas naturale e nel biogas, sono state fatte delle analisi di campioni di questi due combustibili.

Dalle analisi del gas naturale, come è stato riportato nel report dei primi sei mesi di progetto, abbiamo riscontrato diversi composti solforati: H₂S, COS, SO₂ ed otto mercaptani, per una concentrazione complessiva pari a 11 ppmv S. Inoltre, anche se il GN di rete dovrebbe contenere al massimo 140 ppm di vapore di acqua, secondo i limiti imposti dalla maggior parte dei distributori, è stato determinato che in realtà il contenuto di umidità è molto piú elevato e può arrivare fino a 0.54 %molare (5400 ppmv).

Da un altro canto, il biogas può contenere tracce di vari gas che possono disattivare i catalizzatori nei sistemi a celle a combustibile. L'esistenza e la quantità di queste sostanze dipendono dalla fonte del biogas (ad esempio, discariche, fermentazione anaerobica, ecc). I componenti tipici del biogas sono i seguenti: CH₄: 40-70%; CO₂: 30-50%; N₂: 0-20%; O₂: 0-5%;

H₂S: 0-4000 ppmv; mercaptani: 0-100 ppmv; silossani: 0-100 mgm⁻³; idrocarburi alogenati: 0-100 mgm⁻³ [1]. Tuttavia, al fine di ottenere un punto di riferimento per i test, abbiamo ottenuto delle analisi del biogas proveniente dalla discarica di Pianezza (Torino), attraverso la collaborazione con Asja Ambiente Italia SpA. La **Tabella 1** mostra i valori minimi e massimi dei vari componenti presenti in tale combustibile. Il campione analizzato è stato prelevato dopo due trattamenti di deumidificazione per condensazione e filtrazione a secco.

Tabella 1: Analisi del biogas della discarica di Pianezza a Torino

Composto	Unità di misura	Valore minimo	Valore massimo
Temperatura	°C	9	26
Umidità	% v	0.6	1.1
O ₂	% v t.q.	1.5	2.8
CO ₂	% v t.q.	34	40.9
CO	% v t.q.	< 0,001	0.003
N ₂	% v t.q.	11.4	16.0
H ₂	% v t.q.	< 0,1	< 0,1
CH ₄	% v t.q.	42.8	50.2
Polveri totali	mg/m ³ _N	< 0,1	0.5
Silossani	mg/m ³ _N	< 0,05	< 0,2
NH ₃	mg/m ³ _N (p.p.m.)	< 0,5 (0.4)	15.7 (20.7)
HCl	mg/m ³ _N (p.p.m.)	< 0,6 (0.4)	2.0 (1.2)
Composti Organoclorurati	mgCl/m ³ _N	20	30.6
Cloro totale	mgCl/m ³ _N	17.4	32.0
HF	mg/m ³ _N (p.p.m.)	< 0,5 (0.6)	0.8 (0.9)
Composti Organofluorurati	mgF/m ³ _N	1.2	6
Fluoro totale	mgF/m ³ _N	1.2	< 6,6
H ₂ S	mg/m ³ _N (p.p.m.)	173.4 (114.3)	310.9 (205)
H ₂ SO ₄	mg/m ³ _N (p.p.m.)	< 1,5 (0.3)	4.5 (1.0)
Mercaptani (C ₂ H ₅ SH)	mg/m ³ _N (p.p.m.)	1.6 (0.7)	59.4 (27.7)
Ossidi di zolfo (SO ₂)	mg/m ³ _N	5.1	23.1
Zolfo totale	mgS/m ³ _N	175.3	340.7
Idrocarburi >C5 (come esano)	mg/m ³ _N	337.3	1178.0
Idrocarburi aromatici	mg/m ³ _N	101.4	128.0
Carbone organico totale (come C)	mg/m ³ _N	306	790.1

[1] Trogisch, S., Hoffmann, J. and Daza Bertrand, L. (2005) Operation of Molten Carbonate Fuel Cells with different biogas sources: A challenging approach for field trials. Journal of Power Sources 145, p. 632-638.

3 Materiali adsorbenti

I diversi materiali adsorbenti commerciali riportati nella [Tabella 2](#) sono stati testati con l'obiettivo di identificare i materiali idonei a rimuovere i diversi composti solforati e alogenati che possono essere presenti nel gas naturale e/o nel biogas.

Inoltre, un adsorbente con 60 wt% di Ni supportato su silice-allumina è stato sintetizzato e testato. Tale materiale ha dimostrato di essere un buon materiale adsorbente per la desolforazione di combustibili liquidi. Per la sintesi è stato utilizzato il metodo della Incipient Wetness Impregnation utilizzando silice-allumina grado 135 come supporto e nitrato di nickel come precursore (entrambi i reagenti sono stati forniti dalla Sigma-Aldrich).

Prima dei test, gli adsorbenti sono stati setacciati per ottenere delle particelle con diametro fra 250 e 450 μm , in modo tale da garantire un adeguato rapporto fra il diametro del letto ed il diametro delle particelle, e così una adeguata superficie di contatto gas-solido.

Tabella 2: Adsorbenti testati per la desolforazione e dealogenazione di combustibili gassosi

Uso	Nome del materiale	Principio attivo	Proprietario
Desolforazione	RGM-3	Carbone Attivo con Sali di Cr e Cu	Norit
	554HP	Zeolite 13X	Grace Davison
	Sylobead 522	Setaccio molecolare	Grace Davison
	Sylobead 534	Setaccio molecolare	Grace Davison
	ST	Ossidi metallici	Non disclosable
	SulfCath	Ossidi metallici	ECN
	(60NiSiAl)ivi ^a	Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Politecnico di Torino
Dealogenazione	R1540W	Carbone attivo	Norit
	RB4W	Carbone attivo	Norit

^a sintetizzato nei nostri laboratori, attivo per la desolforazione di combustibili liquidi

4 Prove di desolforazione e dealogenazione

Per i test di desolforazione e dealogenazione sono stati utilizzati gli impianti rappresentati nella [Figura 1](#) e nella [Figura 2](#), rispettivamente. Per la determinazione della capacità di adsorbimento dei diversi materiali, i test sono stati condotti a temperatura ambiente (28°C) e pressione pari a 3 barg, con dei combustibili gassosi simulati. Per i primi test è stata utilizzata una miscela contenente COS e otto mercaptani con una concentrazione totale di zolfo pari a 100 ppmv, in una base di metano (vedere

[Tabella 3](#)). Invece per i secondi test è stata utilizzata una miscela contenente nove idrocarburi clorurati con una concentrazione totale di cloro pari a 172.8 mg/Nm³ (109.2 ppmv), in

una base di CH₄, CO₂ e N₂. Tali composti sono stati scelti giacché sono i composti che si possono trovare in bombole certificate, il quale è necessario per garantire la riproducibilità e affidabilità dei test. Per inciso, prove qui non riportate con idrocarburi gassosi leggeri diversi dal metano (butano, propano, tipici del GPL) hanno dimostrato che non c'è influenza di rilievo della dimensione della molecola idrocarburica (<C₄) sulla prestazione dell'adsorbente.

In entrambi i casi, il combustibile trattato è stato posteriormente analizzato on-line utilizzando un metodo gas cromatografico. Nel primo caso è stato utilizzato un Gas Cromatografo Varian 3800 equipaggiato con una colonna capillare (Varian CP Silica Plot, lunghezza 30 m, diametro interno 0,32 mm) e un foto-dettettore a fiamma pulsata (PFPD) selettivo al zolfo. Nel secondo caso è stato impiegato un Gas Cromatografo Agilent attrezzato con uno spettrometro di Massa (MSD) e una colonna capillare HP-1 di 60m e 0.32 mm di diametro interno.

Per poter arrivare al breakthrough in tempi pratici: i test di desolfurazione sono stati condotti ad una GHSV di 14700 h⁻¹, utilizzando un reattore in teflon con un diametro interno di 4 mm, Invece, i test di dealogenazione sono stati condotti ad una GHSV di 60000 h⁻¹, usando lo stesso tipo di reattore. Il migliore dei materiali per la desolfurazione è stato testato anche in presenza di umidità nel gas (1.2%mol) in modo tale da quantificare come influisce sulla capacità di adsorbimento.

In entrambi i casi, il combustibile trattato è stato posteriormente analizzato on-line utilizzando un metodo gas cromatografico. Nel primo caso è stato utilizzato un Gas Cromatografo Varian 3800 equipaggiato con una colonna capillare (Varian CP Silica Plot, lunghezza 30 m, diametro interno 0,32 mm) e un foto-dettettore a fiamma pulsata (PFPD) selettivo al zolfo. Nel secondo caso è stato impiegato un Gas Cromatografo Agilent attrezzato con uno spettrometro di Massa (MSD) e una colonna capillare HP-1 di 60m e 0.32 mm di diametro interno.

Tabella 3: Concentrazione dei composti solforati e clorurati nei combustibili simulati

Compound	Model natural gas Conc. (mg/Nm³)	Compound	Model biogas Conc. (mg/Nm³)
COS (carbonyl sulfide)	8.3	chloromethane	18.9
MM (methylmercaptane)	8.1	ethylchloride	19.2
EM (ethylmercaptane)	8.6	1,1,1-trichloroethane	18.9
DMS (dimethylsulfide)	8.1	1-chlorobutane	19.2
MES (metylethylsulfide)	7.9	trichloroethylene	19.1
iPM (isoprophylmercaptane)	8.4	1,3-dichloro 1-propane (cis)	20.3
tBM (terbuthylmercaptane)	8.5	1,3-dichloro 1-propane (trans)	19.4
sBM (sec-buthylmercaptane)	8.5	1,1,2-trichloroethane	18.8
THT (tetrahydrothiophene)	33.4	1,1,2,2-tetrachloroetane	19.1
Total Sulphur	100	Total Cl	172.8
Balance gas	Conc. (%v/v)	Balance gas	Conc. (%v/v)
CH ₄	100	CH ₄	50
--	--	CO ₂	20

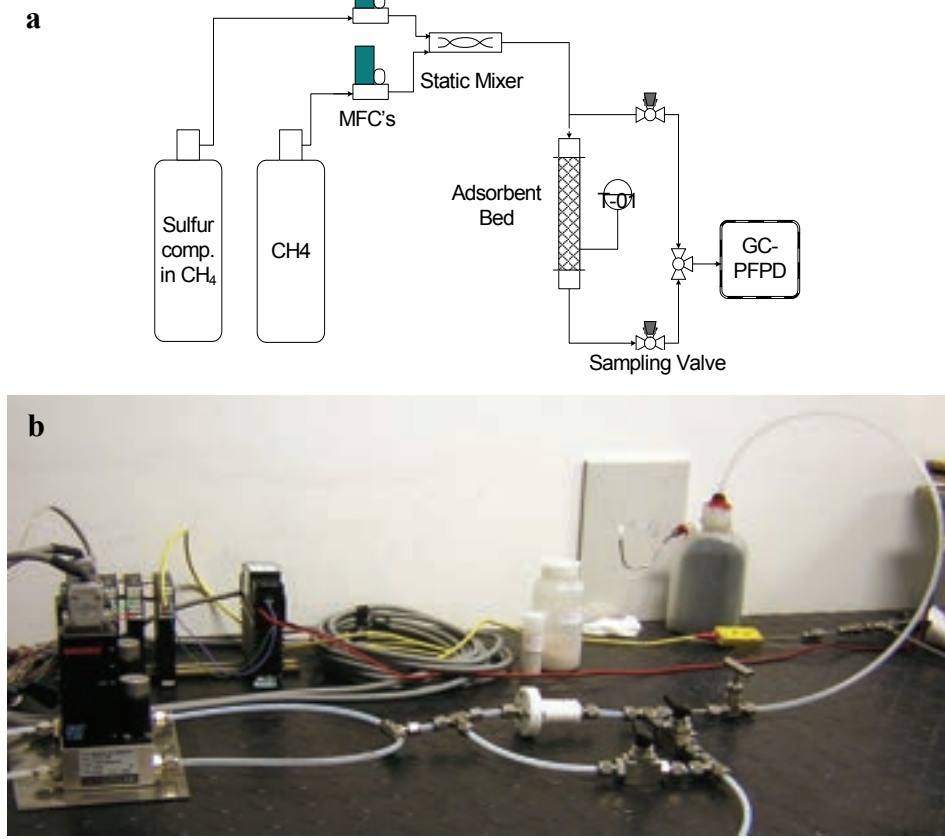


Figura 1: Impianto di laboratorio per i test di desolforazione (a) schema, (b) foto.

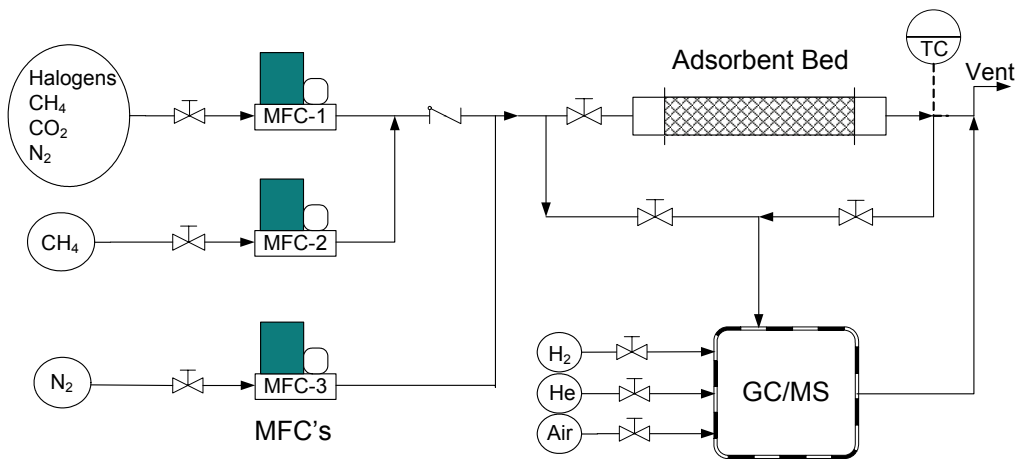


Figura 2: Schema dell'impianto di laboratorio per i test di de alogenazione.

5 Risultati

5.1 Desolforazione di combustibili gassosi

Dai risultati si osserva che ogni composto solforato presenta diverse concentrazioni a valle dei diversi materiali adsorbenti. Al testare il GN modellato in assenza di acqua, quasi tutti i materiali adsorbenti hanno presentato concentrazione di COS nell'uscita superiore a 100 ppbv (il limite di detettività del GC/PFPD), tranne che il carbone attivo della Norit (RGM3), per il quale tutti composti solforati sono stati rimossi al di sotto del valore limite analizzato dal GC. La Zeolite 13X e il Sylobead 534 hanno rimosso quasi tutti composti solforati, salvo il COS. Contrariamente, il Sylobead 522 e il ST non sono riusciti a togliere il COS, il DMS, l'i-PM ed il THT. Finalmente, l'adsorbente Sulfcath ha rimosso soltanto il s-BM ed il MES, a valori inferiori di 100 ppbv.

Invece, il carbone attivo RGM3 testato in presenza di vapore d'acqua, evidenzia un improvviso breakthrough di COS, DMS, i-PM, MES e THT.

Nella [Figura 3](#), si presentano le capacità di adsorbimento breakthrough dei diversi materiali commerciali, per ogni composto solforato presente nel GN simulato. Il breakthrough è stato definito come il momento in cui la concentrazione (C) a valle del rispettivo composto solforato raggiunge il 10% del valore iniziale (C_0), cioè quando il rapporto C/C_0 è pari a 0.1.

Si osserva che ogni materiale ha una diversa capacità d'adsorbimento per ogni composto solforato. Per le prove in assenza di vapore d'acqua, il carbone attivo RGM3 è stato l'unico materiale in grado di rimuovere il COS e presenta la maggiore capacità d'adsorbimento del: COS, MM, EM, tBM e sBM, pari a 0.083, 4.6, 6.7, 7.4 e 28 %wt (gS/g-adsorbente), rispettivamente. Da un'altra parte, la zeolite 13x presenta una superiore capacità di adsorbire il DMS-iPM (2.8 %wt) rispetto agli altri adsorbenti ed uguale al materiale ST per rimuovere il MES (2.5 %wt); nonostante, il materiale ST evidenzia la miglior capacità d'adsorbimento del THT (27 %wt), anche se la Zeolite 13x presenta anche una notevole capacità di adsorbire questo ultimo composto (18 %wt). Infine, il materiale sintetizzato 60NiSiAl non si è dimostrato attivo per la desolforazione del gas naturale. Tale materiale ha dimostrato una elevata capacità di adsorbimento delle molecole solforate contenute nel diesel ad una temperatura di 250 °C ^[2]. Perciò, probabilmente, la bassa temperatura a cui sono stati condotti i test è la causa della drastica riduzione nella sua attività.

Tuttavia, il carbone attivo RGM-3 in presenza d'umidità nel GN, ha presentato una riduzione significativa della sua capacità adsorbente verso tutti i composti solforati. È stato

^[2] Hernández, S., Solarino, L., Orsello, G., Russo, N., Fino, D., Saracco, G. e Specchia, V. (2008) Desulfurization processes for fuel cells systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, p. 3209 – 3214.

osservata una riduzione del: 100% per il COS, 89% per il MES, 60% per il THT, 57% per DMS-iPM e 50% per gli altri mercaptani.

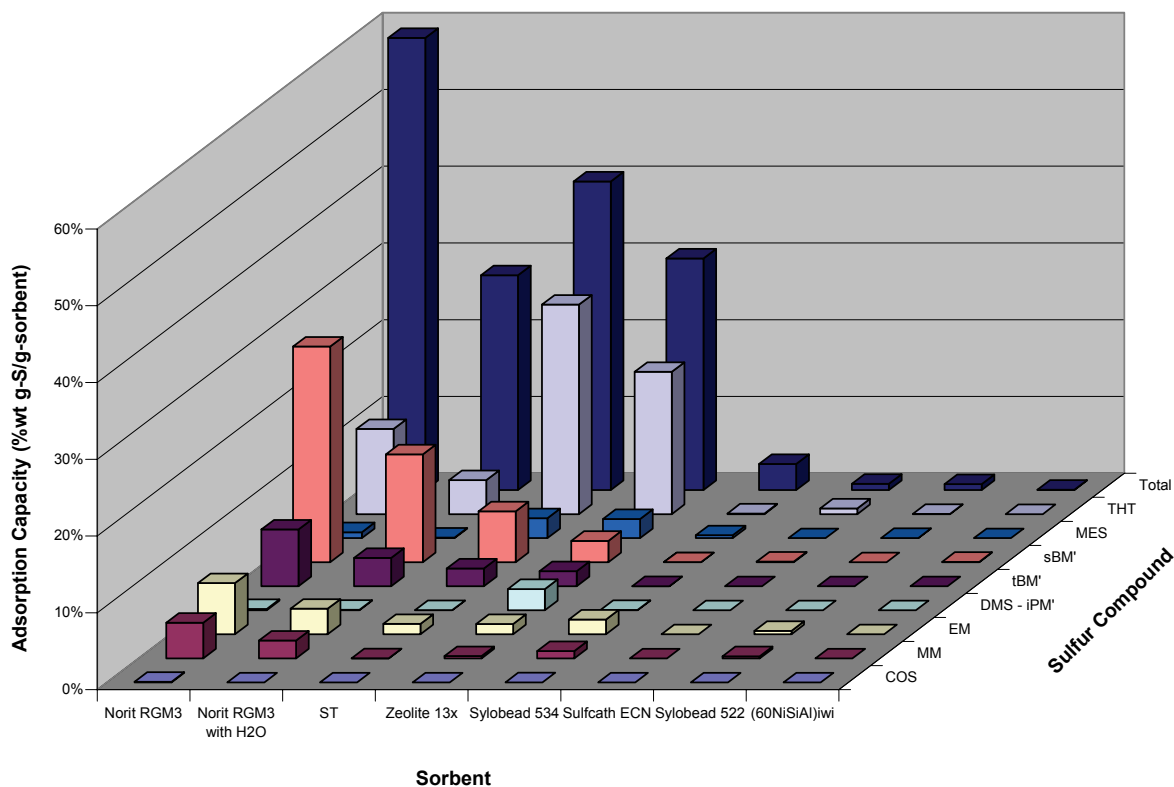


Figura 3: Capacità di adsorbimento al breakthrough dei diversi materiali adsorbenti per ogni composto solforato presente nel GN modellato

5.2 Dealogenazione del Biogas

La [Tabella 4](#) presenta le capacità di adsorbimento al breakthrough e dopo la saturazione dei carboni attivi testati per la dealogenazione del biogas simulato. Il tempo di breakthrough è stato definito come il momento in cui il rapporto C/Co (concentrazione in uscita vs. quella iniziale di ogni composto clorurato) raggiunge il valore di 0.1. Invece, la saturazione viene raggiunta quando C/Co è pari a 1.

Come si osserva, ogni materiale è stato in grado di assorbire in modo diverso i composti alogenati. Entrambi i carboni attivi sono riusciti a rimuovere la maggior parte delle specie clorurate, ma con diversi tempi di breakthrough. Inoltre, questi materiali presentano una capacità di adsorbimento che sembra aumentare con il peso molecolare del composto alogenato. In realtà, la loro capacità di adsorbimento per le specie più piccole (cloruro di metile ed cloruro di etile) è

praticamente pari a zero e per il 1,1,2,2-tetracloroetano ha il valore più alto (circa 6.8% e 7.8 %, in peso).

Tabella 4: Capacità di adsorbimento (wt%, g Cl / g adsorbente) al breakthrough e alla saturazione dei materiali testati per la dealogenazione del biogas

Adsorbent Material Compound	Norit R1540W		Norit RB4W	
	Breakthrough	Saturation	Breakthrough	Saturation
chloromethane	0.00%	0.01%	0.00%	0.02%
ethylchloride	0.00%	0.01%	0.00%	0.02%
1,1,1 trichloroethane	0.57%	0.81%	0.40%	0.55%
1-chlorobutane	0.26%	0.39%	0.19%	0.28%
trichloroethylene	0.80%	1.13%	0.80%	1.25%
1,3-dichloro 1-propane (cis)	0.65%	0.98%	0.64%	1.03%
1,3-dichloro 1-propane (trans)	0.93%	1.35%	0.95%	1.42%
1,1,2-trichloroethane	1.25%	1.81%	1.27%	1.93%
1,1,2,2-tetrachloroetane	4.25%	6.79%	4.86%	7.76%
TOTAL CAPACITY	8.72%	13.28%	9.10%	14.26%

6 Conclusioni

Le prove fatte su diversi adsorbenti commerciali per la desolfurazione di un combustibile gassoso contenente nove composti solforati, hanno indicato che la maggior parte dei materiali testati non sono in grado di rimuovere l'ampia varietà di composti solforati presenti in questo combustibile. L'unico materiale capace di togliere quasi tutti i composti solforati è stato il carbone attivo, però, sfortunatamente, ha dimostrato di non essere un materiale selettivo, adsorbendo anche l'umidità, così riducendo la sua capacità adsorbente in presenza di vapore d'acqua.

D'altro canto, le prove realizzate su due materiali commerciali per la dealogenazione di un combustibile gassoso hanno verificato che nessuno di questi è stato in grado di eliminare la varietà di composti organoclorurati che potrebbero essere presenti in un biogas da scarica.

Quindi, non c'è un unico materiale adsorbente attualmente in commercio in grado di raggiungere l'ultra-basso tenore di zolfo e cloro richiesti per i sistemi di celle a combustibile. Pertanto, per utilizzare questi materiali per la desolfurazione di combustibili gassosi si ritiene necessaria una strategia di adsorbimento a varie fasi. Per esempio, per desolfurare il gas naturale si possono utilizzare due letti adsorbenti messi in serie: un primo strato contenente la **zeolite 13X** (meno costosa rispetto agli altri materiali e in grado di rimuovere anche l'umidità dal gas) e a valle uno strato di **carbone attivo RGM3**; in modo tale che i composti solforati non adsorbiti per il

primo letto, possono essere catturati nel secondo. Invece, per purificare il biogas si può utilizzare a valle del sistema anteriore un ulteriore strato del **carbone attivo R1540W**, in modo tale da eliminare completamente anche le specie clorurate.

Tali sistemi combinati sono caratterizzati da un elevato rapporto “capacità di adsorbimento / costo”, e possono essere in grado di raggiungere le bassissime concentrazioni di zolfo ed alogenati necessarie nei sistemi di celle a combustibile, al combinare le capacità di adsorbire le diverse specie di questi materiali, come abbiamo dimostrato in precedenza.

La corretta combinazione di precise quantità dei tre materiali proposti è chiaramente da mettersi in relazione agli specifici casi di pre-trattamento da effettuare. Studi specifici potranno essere condotti presso ENEA su campioni inviati dal POLITO.