



Ricerca di Sistema elettrico

Abbattimento dell' H_2S e upgrading di un biogas proveniente da digestione anaerobica degli scarti di una mensa aziendale

G. Monteleone, M. Carewska, R. Ciccoli, M. De Francesco, S. Galli,
P. Gislon, M. Granati, M. Graziadio

ABBATTIMENTO DELL'H₂S E UPGRADING DI UN BIOGAS PROVENIENTE DA DIGESTIONE ANAEROBICA DEGLI SCARTI DI UNA MENSA AZIENDALE

G.Monteleone, M.Carewska, R. Ciccoli, M. De Francesco, S. Galli, P.Gislon, M.Granati (ENEA)
M. Graziadio (Un. Di Roma La Sapienza – DICMA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

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

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

Responsabile del Progetto: Dott. Vito Pignatelli, ENEA

Questo report è dedicato al compianto collega Saverio Santomassimo, la cui collaborazione, suggerimenti e disponibilità sono stati sempre elementi preziosi per lo svolgimento di tutte le nostre attività. Ci mancherà!

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 CONDIZIONI OPERATIVE IMPIANTO DMM6000.....	6
2.2 RIMOZIONE H ₂ S.....	10
2.2.1 <i>Caratterizzazione carboni attivi</i>	10
2.2.2 <i>Apparato sperimentale</i>	11
2.2.3 <i>Metodo di misura</i>	13
2.2.4 <i>Risultati con carbone Norit RGM3</i>	15
2.2.5 <i>Risultati con carbone AIRPEL Ultra DS</i>	25
2.3 UPGRADING.....	30
2.3.1 <i>Introduzione</i>	30
2.3.2 <i>Primi test: utilizzo dell'analisi termica per lo studio dei cicli assorbimento-desorbimento della CO₂</i>	30
2.4 PROGETTAZIONE DELL'IMPIANTO PROTOTIPO PER LA SEPARAZIONE DI CO ₂ DAL BIOGAS PRODOTTO DAL DMM6000.....	32
2.4.1 <i>Descrizione del processo</i>	32
2.4.2 <i>Parametri operativi</i>	33
2.4.3 <i>Logica di controllo</i>	33
2.5 IMPIANTO PILOTA DI DESOLFORAZIONE.....	34
2.5.1 <i>Carboni attivi</i>	34
2.5.2 <i>Catalizzatore V₂O₅</i>	34
3 CONCLUSIONI.....	36
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	37
ALLEGATO 1.....	38

Sommario

L'obiettivo finale dell'attività è di contribuire, nei tre anni di durata complessiva del programma, alla messa a punto e dimostrazione su scala pilota di sistemi per la valorizzazione energetica delle biomasse, mediante la produzione di biogas, da utilizzare per la co-generazione di elettricità e calore in impianti decentralizzati di piccola-media taglia o, a seguito di opportuni trattamenti di upgrading, per l'immissione come biometano nella rete nazionale di distribuzione del gas.

Nello specifico le attività relative all'abbattimento dei contaminanti e di upgrading del biogas condotte in ENEA sono state indirizzate principalmente allo sviluppo di sistemi e metodologie da accoppiare al Digestore Pilota DMM6000 presente e funzionante presso il Centro Ricerche ENEA Casaccia.

Per la rimozione dell' H_2S , le tecnologie adottate e poste a confronto, sono quelle basate sull'utilizzo di carboni attivi (processo di adsorbimento) e di ossidi metallici (reazione catalitica).

Per il processo di arricchimento del CH_4 nel biogas prodotto, gli studi condotti sono stati rivolti all'utilizzo di sistemi ad ammine in soluzione di alcoli (anziché le tradizionali soluzioni di ammine in H_2O).

All'interno del documento sono riportati dati di progetto ed alcuni dati sperimentali ottenuti.

1 Introduzione

A seguito dei progetti svolti nelle annualità precedenti, presso i laboratori del C.R. Casaccia è da più di un anno in funzione un digestore anaerobico da 6 m³ di volume, alimentato con gli scarti organici della mensa aziendale. Tale digestore produce in continuo un biogas che è stato utilizzato come riferimento per lo studio e lo sviluppo dei processi di desolforazione e upgrading a biometano. Nello specifico il biogas prodotto (CH₄ ≈ 64%, CO₂ ≈ 39%, H₂S ≈ 400 ppm, O₂ = 0÷2%, H₂ = 600÷1600 ppm) è stato utilizzato come alimentazione nei prototipi sviluppati.

Per quanto riguarda il processo di desolforazione, sono continuati alcuni studi a livello di laboratorio, con l'obiettivo di ottimizzare le condizioni operative di due processi che utilizzano specifici carboni attivi, individuati come i più adeguati all'applicazione richiesta. E' poi stato realizzato un desolforatore pilota che è stato accoppiato con il biogas reale prodotto.

Per quanto riguarda la separazione della CO₂, sono stati condotti alcuni studi sul sistema AMMINA-SOLVENTE selezionato, ed è stata sviluppata la progettazione del prototipo da installare a valle del desolforatore pilota.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Condizioni operative impianto DMM6000

Durante tutto il periodo di attività del digestore, la capacità dello stesso è stata mantenuta molto più bassa rispetto ai valori di targa, alimentando una quantità di biomassa giornaliera molto ridotta rispetto al previsto. Questo con l'obiettivo di produrre una quantità di biogas sufficiente alle attività di ricerca previste a valle (desolfurazione e upgrading) senza andare ad appesantire i problemi legati allo stoccaggio ed al carico di grosse quantità di biomassa. Ciò nonostante ci sono stati brevi periodi in cui è stata aumentata la quantità di biomassa alimentata, raggiungendo le specifiche del bioreattore, con l'obiettivo di verificare la stabilità del sistema alle varie condizioni operative. La quantità di biogas prodotto si è molto avvicinata a 0.5 Nm³/h, valore per cui è stato progettato il DMM6000.

Comunque in linea generale, in questo anno di attività il processo fermentativo all'interno del bioreattore è stato è mantenuto sostanzialmente stabile, in condizioni di sottoalimentazione.

Biomasse utilizzate

Nell periodo considerato, il bioreattore è stato alimentato con la frazione organica degli scarti provenienti dalla mensa del C.R. Casaccia (FORSU).

Il materiale prima di ogni carico è stato pesato, sottoposto a macinazione con contemporanea aggiunta di una quantità equivalente di acqua di rete, e stoccato in un contenitore.

La quantità della sostanza secca nella biomassa iniziale è stata misurata variabile tra il 16 e il 25% in peso.

La biomassa così diluita veniva poi introdotta all'interno dell'apparecchiatura per mezzo di una pompa adatta alla movimentazione di soluzioni dense

Dati di alimentazione

La sostanza secca presente nel serbatoio di stoccaggio/alimentazione ha avuto valori variabili tra il 4,1 e il 8,5 %. La determinazione della sostanza secca è stata fatta per perdita di peso lasciando una adeguata frazione di biomassa a 105 °C per 24 ore.

Condizioni Operative

L'alimentazione è stata e viene tuttora effettuata ad intervalli di 2 ore, introducendo un carico organico compreso nell'intervallo 0,25 ÷ 0,93 kg SV m⁻³ die⁻¹ nell'arco delle 24 ore e corrispondenti ad un tempo di ritenzione di 90 giorni. Il digestore opera in condizioni di mesofilia con una temperatura variabile nell'intervallo 37-39 °C.

Caratterizzazione dell'alimentazione e del digestato:

L'alimentazione, a cadenza bimestrale, è stata caratterizzata per i seguenti parametri: Solidi Volatili (SV), solidi totali (ST), COD, alcalinità totale, azoto totale, fosforo totale, rapporto acidità totale/alcalinità totale (FOS/TAC).

I dati sottostanti riportano la media dei valori ottenuti presi da 6 determinazioni complessive:

COD g/L	SCOD g/L	Alk g CaCO ₃ g/L	Ptot mg/L	N tot g/L
72 ± 12	26 ± 3	0,34 ± 0,11	< 0,02	1,54 ± 0,09

Come parametro principale per valutare la stabilità del processo fermentativo si è valutato il rapporto FOS/TAC. L'acidità (FOS) è misurato in mg di acido acetico equivalente e l'alcalinità (TAC) in mg di carbonato di calcio per litro. Valori di 0,3-0,5 indicano un buon processo fermentativo in corso, valori inferiori a 0,2 indicano un carico organico troppo basso. I valori misurati, a cadenza mensile, sono stati costantemente <0,15 confermando le condizioni di sottoalimentazione attese.

Per quanto riguarda il digestato la caratterizzazione veniva effettuata dosando gli stessi parametri sopra menzionati per l'alimentazione effettuando 2-3 prelievi mensili. Il pH si è mantenuto stabile sempre nell'intervallo $7,7 \pm 0,1$.

Il grafico in Figura 1 mostra l'andamento del COD in uscita in un intervallo di tempo di 211 giorni nel periodo Marzo-Settembre 2014:

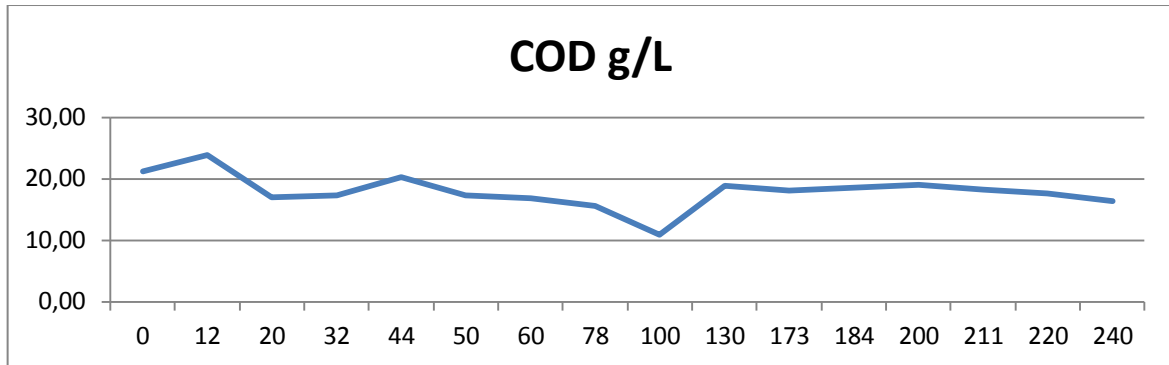


Figura 1. Andamento del COD nel digestato

I valori degli altri parametri sono sotto indicati:

Alk g CaCO ₃ g/l	Ptot mg/l	N tot g/l
0,63 ± 0,44	<0,02	2,44 ± 0,56

Caratterizzazione del biogas prodotto:

Il biogas prodotto è stato regolarmente misurato in portata ed in composizione.

E' possibile affermare che la portata si è mantenuta molto stabile nel corso di tutti i mesi di sperimentazioni con un andamento "ondulatorio" legato alle fasi di carico della biomassa e di seguente stand-by della stessa.

Riguardo alla composizione, anche in questo caso i valori si sono mantenuti molto stabili nel corso di tutta la sperimentazione:

$$\text{CH}_4 \simeq 64\%, \text{CO}_2 \simeq 39\%, \text{H}_2\text{S} \simeq 400 \text{ ppm}, \text{O}_2 = 0 \div 4\%, \text{H}_2 = 400 \div 1600 \text{ ppm}$$

La Figura 2 riporta un tipico andamento delle misure di CH₄, CO₂, e O₂, in un certo periodo di tempo. L'analizzatore di processo utilizzato (mostrato in Figura 4) consente una misura continua della composizione del biogas per ciò che riguarda i componenti appena mostrati. I dati possono poi essere registrati ad intervalli di tempo definiti. Le misure effettuate nel corso dell'anno, sia durante il giorno che la notte, sia durante le fasi di carico che di stand-by dell'alimentazione, confermano un andamento piuttosto stabile della composizione del biogas prodotto.

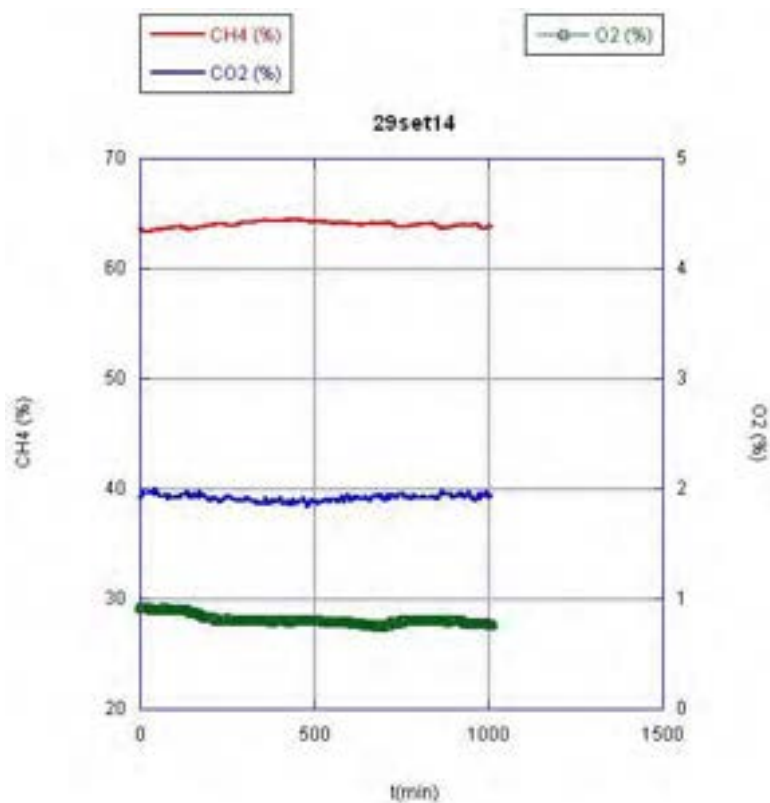


Figura 2. Misura della composizione del biogas prodotto dal DMM6000 (CH₄, CO₂, O₂)

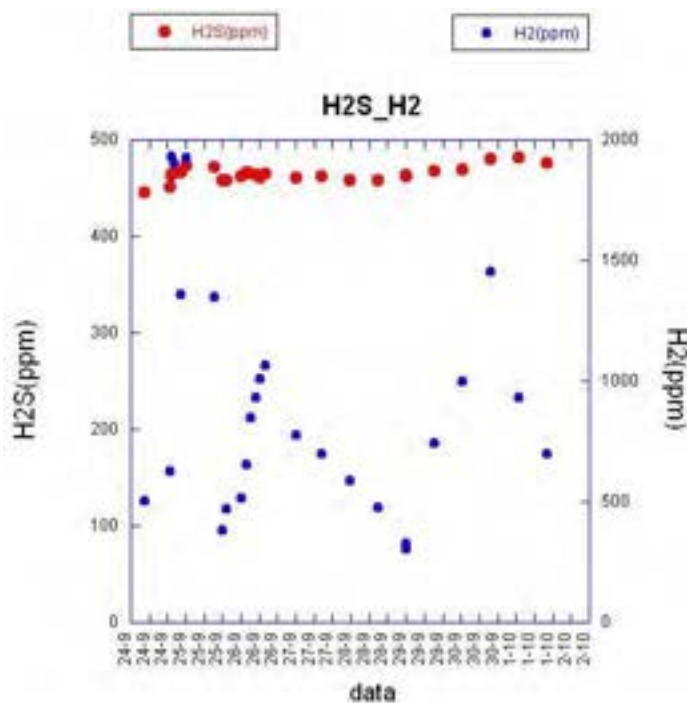


Figura 3. Misura della composizione del biogas prodotto dal DMM6000 (H₂S, H₂)

Per ciò che riguarda invece la misura della concentrazione di H₂S ed H₂, lo stesso strumento mostrato in Figura 4 utilizza come rivelatori delle celle elettrochimiche che necessitano periodicamente di una fase di purga. Per tale ragione le misure relative a questi due componenti non sono continue nell'arco della giornata.

Nella Figura 3 si riportano i valori registrati in momenti diversi della giornata ed in giornate successive. L'H₂S conferma di avere un andamento piuttosto stabile, mentre l'H₂ ha valori molto variabili, legati probabilmente allo stadio di digestione della biomassa.



Figura 4. Immagine dell'analizzatore di processo utilizzato per la misura continua della composizione del biogas

2.2 Rimozione H₂S

L'attività di seguito descritta integra il lavoro iniziato nelle annualità precedenti sul clean-up del biogas, in particolare sulla rimozione di idrogeno solforato, o acido solfidrico (H₂S), utilizzando carboni attivi funzionalizzati.

Il processo di adsorbimento di H₂S da parte di carboni attivi funzionalizzati può essere un processo di tipo misto chimico-fisico: il composto viene adsorbito sulla superficie e successivamente si ossida con una reazione di ossidazione selettiva catalizzata dalla presenza di ossidi di metallo sul carbone stesso.

I carboni attivi sono pertanto caratterizzati da una superficie specifica più alta possibile e da un processo di funzionalizzazione ottenuto impregnando la superficie del carbone attivo con ossidi di metalli diversi.

I prodotti di reazione alle temperature più basse, T_{reat} < 150 °C, sono: zolfo che rimane intrappolato sulla superficie del carbone e acqua. A temperature più elevate comincia ad essere selettiva la reazione di formazione di SO₂ (indesiderata).

I parametri operativi studiati nel processo di rimozione dell'acido solfidrico sono:

- matrice del gas
- concentrazione dell'acido solfidrico nel gas
- temperatura del reattore
- presenza e relativa percentuale di umidità nel gas
- velocità del flusso per volume unitario di carbone

2.2.1 Caratterizzazione carboni attivi

Due carboni attivi, RGM3 della NORIT e AIRPEL ULTRA DS della DESOTEC, sono stati testati nel corso dell'attività, sia nel sistema da laboratorio con reattore di quarzo e biogas da bombola, sia nel reattore pilota operante con biogas reale proveniente dal digestore anaerobico. Entrambi sono carboni attivi commerciali ad elevata superficie specifica e funzionalizzati per l'adsorbimento di H₂S, nominalmente ottimizzati per lavorare in diversi range operativi, RGM3 con biogas secco, AIRPEL con biogas ad un tasso di umidità relativa compresa tra 70% e 90%.

La caratterizzazione dei due carboni con misure di spettroscopia dispersiva con raggi X (EDX) ha permesso di definire la tipologia e quantità relativa di elementi presenti sulla superficie del carbone prima dei test di adsorbimento; l'analisi BET ha permesso di determinare la superficie specifica totale, la sua distribuzione tra superficie interna ai pori (area superficiale interna) e area superficiale esterna e la dimensione media dei pori. In Tabella 1 si riportano i valori di presenza di zolfo e degli altri metalli funzionalizzanti e la misura di area specifica per i due carboni attivi.

Tabella 1. Caratteristiche chimico-fisiche dei carboni utilizzati

	RGM3	AIRPEL ULTRA DS
Zolfo (c/s)	2,4525	0,7878
Rame (c/s)	488,05	0,4361
Cromo (c/s)	97	-
Ferro (c/s)	11,59	4,4368
Potassio (c/s)	-	19,8214
Manganese (c/s)	-	3,1605
Calcio (c/s)	-	7,7935
Area specifica superficiale (m²/g)	963,2470 +/- 1%	823,5 +/- 1%
Area superficiale esterna (m²/g)	293,5564	
Area interna ai micropori (m²/g)	684,2133	
Dimensione media dei pori (micron)	21	

Dalla Tabella1 si possono dedurre i metalli di impregnazione dei due diversi carboni selezionati, Rame, Cromo e Ferro per il RGM3, potassio, calcio, ferro e manganese per AIRPEL Ultra DS. Gli spettri ottenuti da misure EDX sui carboni attivi vergine RGM3 e AIRPEL Ultra Ds sono mostrati rispettivamente in Figura 5 e Figura 6.

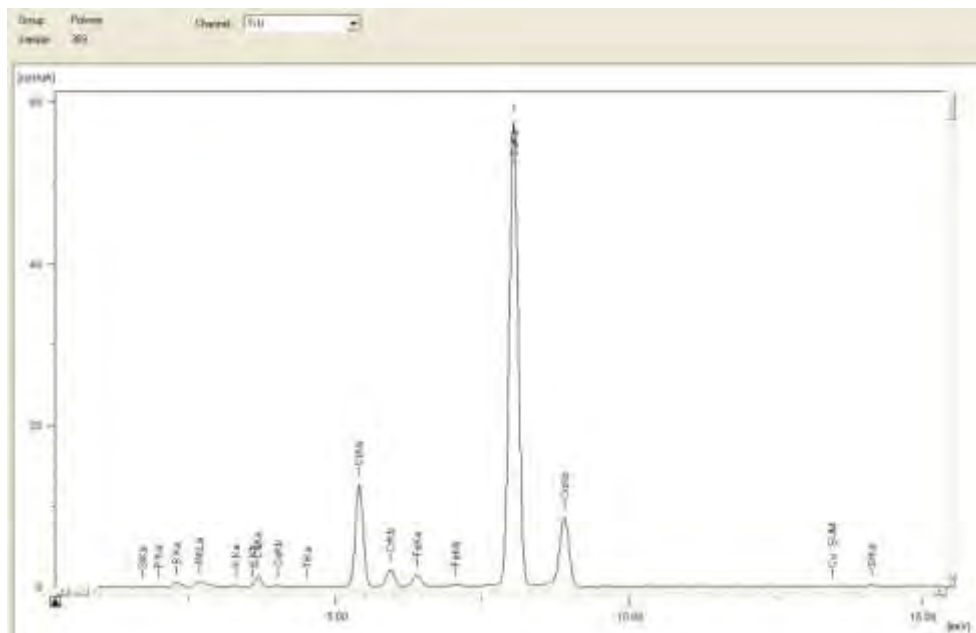


Figura 5. spettro EDX per carbone AIRPEL ULTRA DS (DESOTEC)

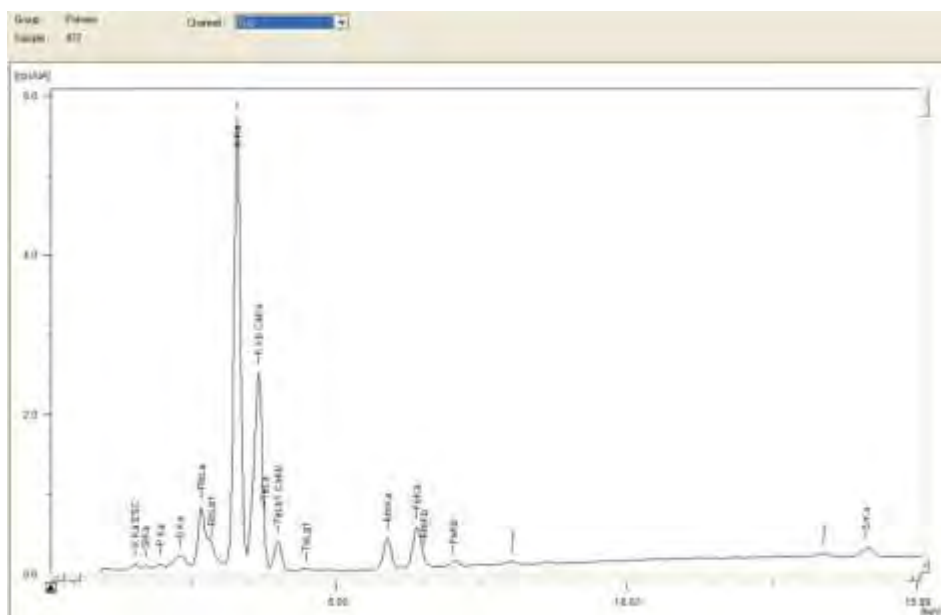


Figura 6. spettro EDX per carbone RGM3 (NORIT)

2.2.2 Apparato sperimentale

La capacità del carbone ad adsorbire H_2S è misurata sia in termini quantitativi (massa di gas trattenuto prima della saturazione del carbone) sia in termini qualitativi (limite di pulizia del gas in uscita dal carbone, in ppm di H_2S) dalle curve di breakthrough, in cui la concentrazione di H_2S in uscita dal carbone è graficata in funzione del tempo.

La Figura 7 mostra il sistema sperimentale allestito presso i laboratori ENEA UTRINN-IFC per la misura della capacità adsorbente dei carboni attivi verso H_2S , mentre la Figura 8 ne rappresenta lo schema.

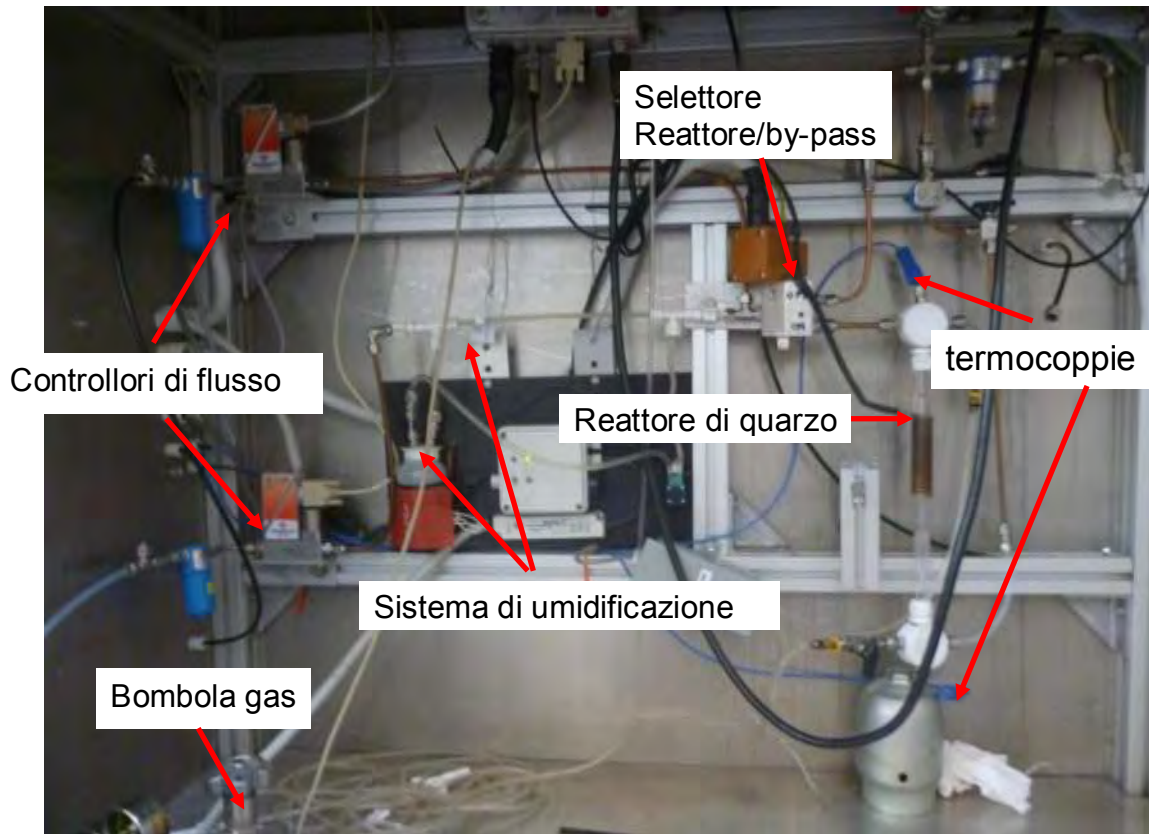


Figura 7. Banco di prova per i test di abbattimento H₂S con Carboni Attivi

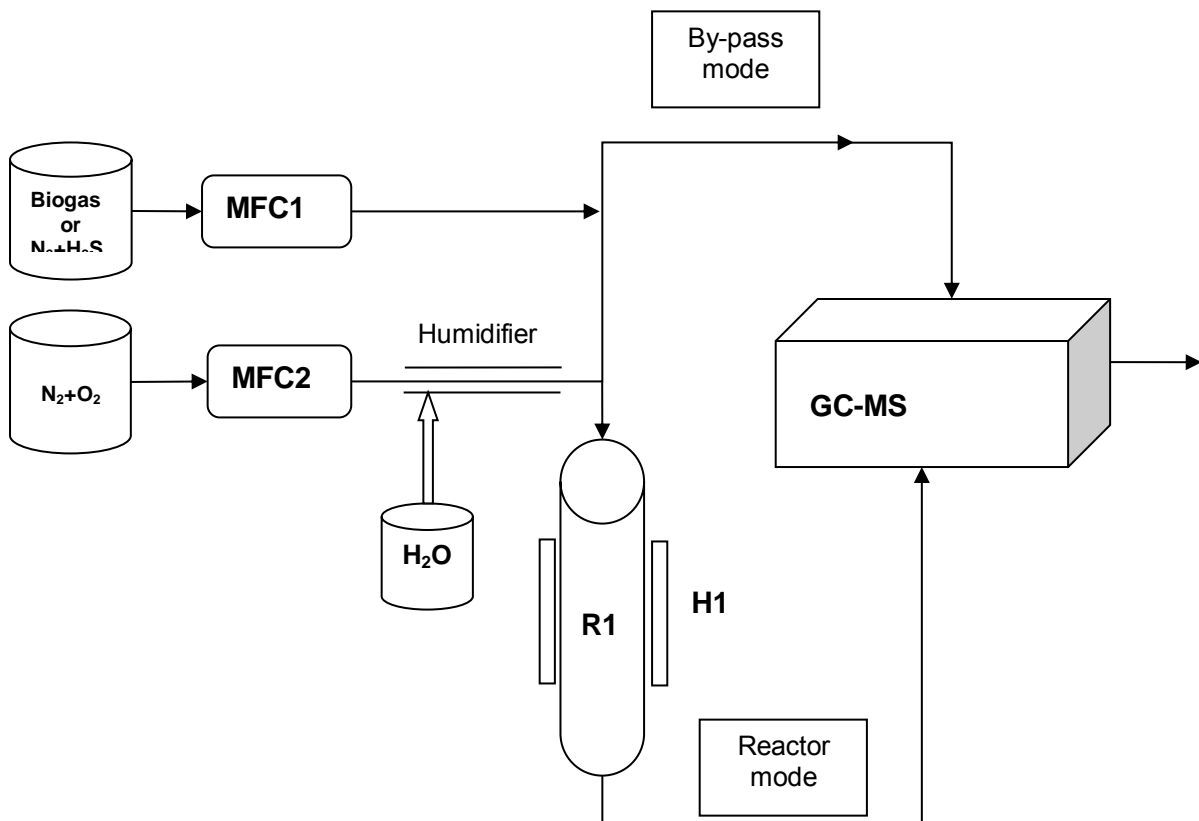


Figura 8. Schema apparato sperimentale per misure di abbattimento di H₂S con carboni attivi

Un flusso controllato (F1) di 100mL/min o di biogas (CH₄ 65%, 35% CO₂, 500ppm H₂S, Air Liquid) o di H₂S in azoto (500ppm H₂S) da bombola (a percentuale calibrata), miscelato con un flusso di azoto contenente ossigeno (0.5% vol) (F2), viene fatto passare attraverso il letto di carbone attivo (300mg o 600mg di polvere o grani); il carbone attivo è caricato su un setto circolare di 1cm di diametro posto al centro di un reattore cilindrico di quarzo a tenuta. Nel caso dei test a gas umidificato a tasso di umidità fissato, acqua viene aggiunta al gas di ingresso facendolo passare attraverso un tubo a doppia parete, nella cui parete più esterna è fatta circolare acqua e in quella interna il gas da umidificare. Il tasso di umidità è misurato da un sensore a specchio. La temperatura del carbone T_c è mantenuta costante da un riscaldatore avvolto a spirale intorno al reattore e controllata da un termo-controller Watlow mod. EZ-ZONE.

Il flusso in uscita dal reattore è inviato ad uno spettrometro di massa accoppiato ad un Gas Cromatografo (Perkin Elmer Mod. GC-MS 580) che rivela la composizione del gas in uscita e la quantità relativa dei diversi ioni presenti.

2.2.3 Metodo di misura

L'ingresso allo spettrometro del gas in uscita dal reattore è regolato da una valvola automatica che preleva 10 microL di gas e lo analizza con una scansione di 10 minuti.

Il cromatogramma del biogas in uscita dal reattore, in cui sono evidenziati i principali picchi, è mostrato in Figura 9.

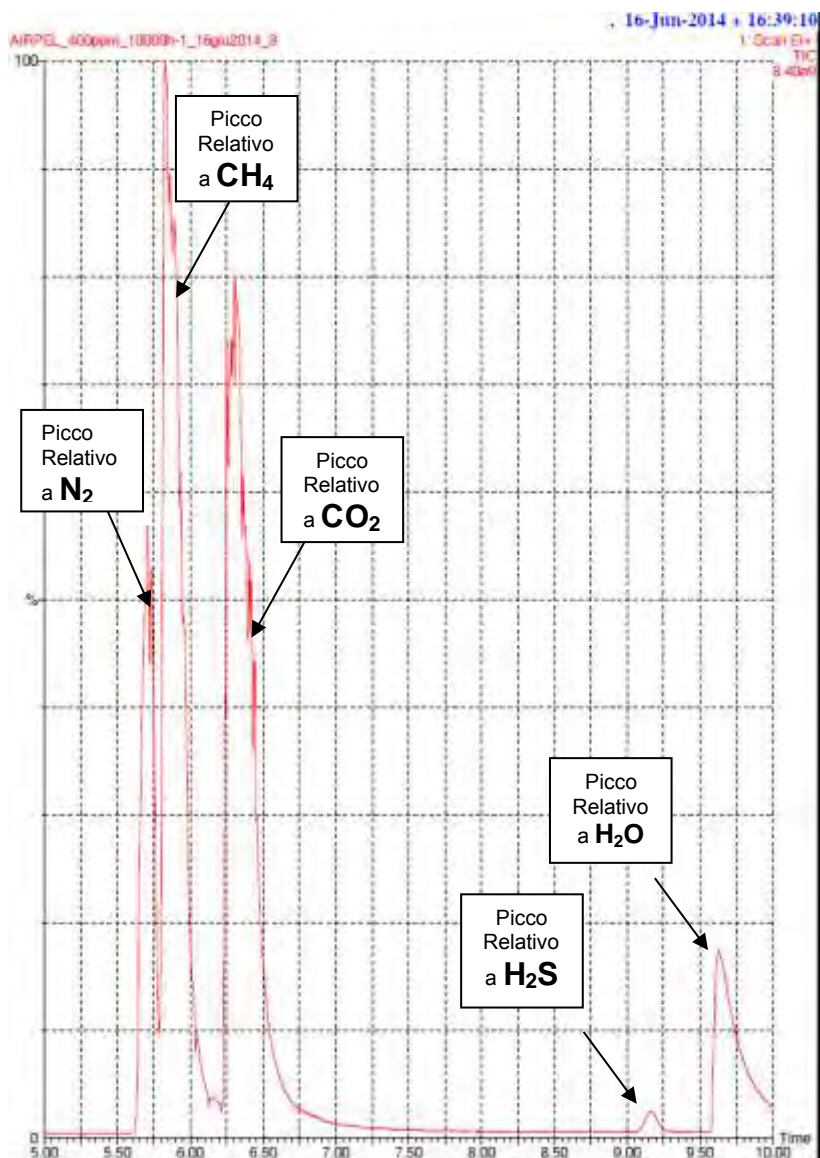


Figura 9. Cromatogramma gas in uscita dal desolfatore

La percentuale di H₂S nel gas è ottenuta monitorando l'area del picco di massa 34; il picco caratteristico del H₂S ha un tempo di ritenzione di 9,17 minuti, quando il forno del gas-cromatografo è a 80 °C; il picco viene abbattuto nel passaggio attraverso il letto di carbone fresco, e compare nuovamente, con area progressivamente crescente fino alla saturazione del carbone, al tempo di rottura del campione. A titolo di esempio in Figura 10 sono mostrati i cromatogrammi della massa 34 a tre diversi tempi di una prova, in successione partendo dal basso: durante l'adsorbimento completo (assenza quasi totale del picco a 9,17 minuti), durante il plateau successivo alla rottura e dopo lo switch, quando il biogas viene inviato direttamente al rivelatore by-passando il reattore.

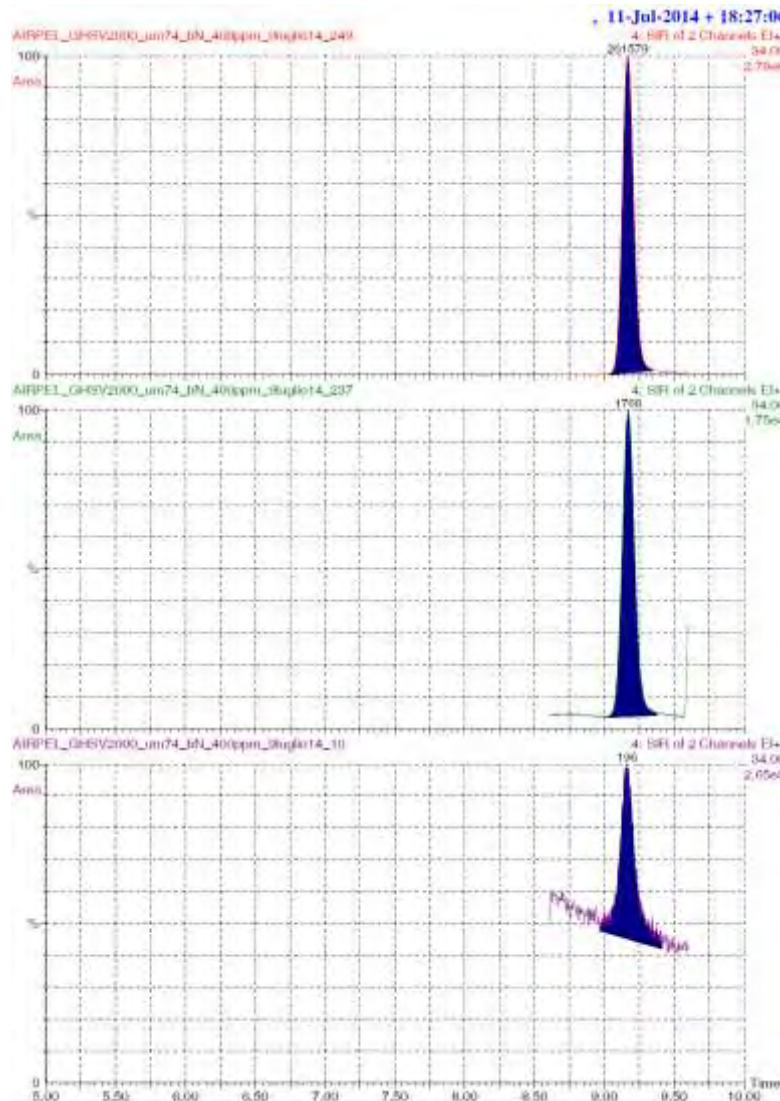


Figura 10. Cromatogramma massa 34 (H₂S)

L'area del picco (in blu in Figura 10) è indicata dal numero che sovrasta il picco ed è proporzionale alla concentrazione di H₂S nel gas: è 2,6E5 a concentrazione H₂S=400 ppm, quando il gas arriva by-passando il reattore, un fattore più di mille volte più basso in adsorbimento completo, per tempi inferiori al tempo di rottura e intermedia, circa 100 volte più bassa che in by-pass, durante il plateau successivo alla rottura. La costante di proporzionalità è stata determinata calibrando preventivamente il segnale con lo stesso biogas con bombole a concentrazione di H₂S certificata a cinque diverse concentrazioni, da 1 ppm a 1000 ppm.

La concentrazione di biogas in uscita dal reattore, determinata dall'area del picco di massa 34 a 9,17 minuti, è graficata in funzione del tempo (frequenza di scansione: una misura ogni 13 minuti) per costruire le curve di breakthrough. Il tempo t=0 è il tempo a cui il flusso di gas viene inviato dal circuito di by-pass al reattore. Il

tempo di rottura t_r è assunto come il tempo a cui il segnale della concentrazione di H_2S è uguale a 1 ppm; la concentrazione di H_2S , dopo il tempo di rottura, risale verso la saturazione e si attesta ad un valore uguale o inferiore alla concentrazione in ingresso (plateau). Dopo alcune ore di acquisizione successive alla rottura il flusso di gas viene inviato direttamente all'uscita e viene acquisita ancora qualche misura in condizioni di by-pass del reattore.

I risultati ottenuti dalle curve di breakthrough sono stati confrontati con quelli ottenuti da misure di spettroscopia dispersiva a raggi X (EDX) sul carbone prima e dopo l'adsorbimento, per confrontare in modo relativo la quantità di zolfo adsorbita dai diversi campioni, da misure di termo-gravimetria (TGA) che fornisce in valore assoluto la variazione percentuale di peso e da misure BET per la determinazione dell'area specifica superficiale prima e dopo l'adsorbimento.

2.2.4 Risultati con carbone Norit RGM3

In Tabella 2 sono elencate le prove fatte sul carbone RGM3, le condizioni di misura (massa di campione, granulometria della polvere, la temperatura del reattore, la matrice di gas, azoto o biogas simulato, la concentrazione di H_2S , la concentrazione di ossigeno nel gas, la velocità spaziale definita come flusso di gas per volume di carbone attivo) e i risultati in termini di capacità percentuale, definita come massa di H_2S adsorbita per unità di massa di carbone attivo. Due prove (la n°1 e la n°9) non sono state utilizzate come risultati utili perché la tenuta del sistema non era buona e si sono verificate fuoriuscite di biogas e ingresso di aria durante la prova. Una prova è stata interrotta da black-out, la prova n°7, poi ripetuta. Alcune prove sono state ripetute nelle medesime condizioni per un controllo sulla ripetibilità dei risultati.

Come si può notare dalla Tabella 2, il carbone attivo NORIT RGM3 è stato studiato estensivamente ed è stata analizzata la dipendenza della capacità dai seguenti parametri:

- Temperatura
- massa carbone attivo
- granulometria polvere
- contenuto di ossigeno nel gas
- Matrice (biogas o azoto)

La capacità è risultata molto dipendente dalle condizioni di misura, con valori compresi tra 2% e 70%.

Il grafico della concentrazione di H_2S in uscita dal reattore in funzione del tempo per la misura con una massa $m_c=600$ mg di carbone attivo RGM3 a temperatura del reattore $T_{reatt}=30$ °C (n°A4) è mostrato in Figura 11.

In questa prova $t_r=130$ minuti. Raggiunta la saturazione, al tempo 1250 minuti, indicato con la freccia nel grafico, il reattore viene by-passato e si invia il gas di ingresso direttamente al rivelatore. Non si nota alcuna deviazione significativa nel segnale, sintomo che alla saturazione il gas che arriva allo spettrometro di massa dopo aver attraversato il carbone ha la stessa concentrazione di H_2S del gas in ingresso al reattore.

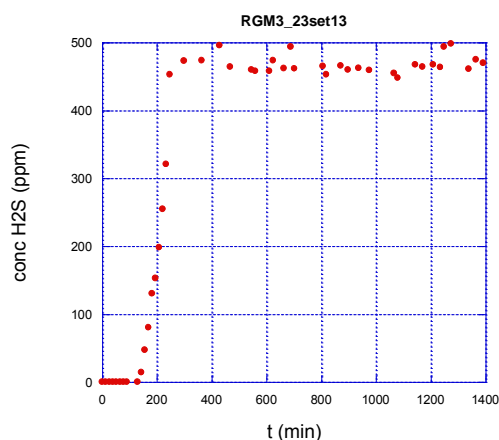


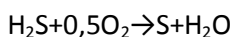
Figura 11. Curva di breakthrough carbone RGM3 in presenza di un flusso di gas 100% biogas

Tabella 2. Elenco delle prove condotte con carbone NORIT RGM3

Campione n°	Massa AC, (mg)	Granulometria Polvere, (µm)	T reatt (°C)	Matrice gas	H ₂ S (ppm)	O ₂ (%)	GHSV (h-1)	Capacità, (mg H ₂ S mg ⁻¹ AC), %
A2	300	250-350	30	biogas	400	0,1	7600	2
A3	600	250-350	30	biogas	400	0,1	3800	2,8
A4	600	250-350	30	biogas	500	0	3800	1,2
A6	600	250-350	120	biogas	400	0,1	3800	12,3
A7	600	grains	30	biogas	400	0,1	3800	2,2
A8	600	grains	30	biogas	400	0,1	3800	3,3
A9	600	grains	120	biogas	400	0,1	3800	
A11	300	grains	120	biogas	400	0,1	7600	1,6
A12	600	250-350	120	biogas	400	0,1	3800	13
A13	600	grains	120	biogas	400	0,1	3800	8,6
A14	300	250-350	120	biogas	400	0,1	7600	8,7
A15	600	710-1000	120	biogas	400	0,1	3800	13,5
A16	600	250-350	20	biogas	400	0,1	7600	3,8
A18	600	250-350	20	N ₂	400	0,1	3800	3,5
A19	600	250-350	120	N ₂	400	0,1	3800	7,5
A20	600	250-350	120	N ₂	200	0,1	3800	21,7
A21	300	250-350	120	N ₂	800	0,1	7600	2,4
A22	300	250-350	120	N ₂	800	0,1	7600	2,8
A23	600	250-350	120	N ₂	400	0,1	3800	5,2
A24	600	710-1000	120	N ₂	400	0,1	3800	7,0
A25	600	250-350	120	N ₂	400	0,1	3800	7,0
A26	300	250-350	20	N ₂	400	0,1	7600	1,6
A27	600	250-350	120	N ₂	500	0	3800	2,3
A28	600	250-350	120	N ₂	400	0,1	3800	7,3
A29	600	250-350	120	N ₂	250	0,25	3800	54
A30	300	250-350	120	N ₂	500	0	7600	2,4
A31	300	250-350	120	N ₂	250	0	7600	1,18
A32	600	250-350	120	N ₂	180	0,32	3800	62
A33	600	250-350	120	biogas	500	0	3800	2,0
A34	600	250-350	120	N ₂	450	0,05	3800	3,8
A35	600	250-350	120	N ₂	350	0,15	3800	14,4
A36	600	250-350	120	N ₂	200	0,1	3800	19,1
A37	600	250-350	120	biogas	450	0,05	3800	2,9
A38	600	250-350	120	biogas	325	0,175	3800	70
A39	600	250-350	120	biogas	425	0,075	3800	5,5
A40	600	250-350	120	N ₂	275	0,225	3800	43
A41	600	250-350	120	biogas	350	0,15	3800	48
A42	600	250-350	120	biogas	375	0,125	3800	32

In Figura 12 è mostrato il grafico precedente e per confronto, in blu, la curva di concentrazione di H₂S ottenuta (n°A3) quando il gas di ingresso al reattore (100 mL/min) è una miscela controllata: 80% biogas+20% N₂; l'azoto contiene tracce (0.5%) di ossigeno. In questo caso la concentrazione di H₂S in ingresso al reattore si riduce a 400ppm. L'effetto dell'ossigeno contenuto nell'azoto è evidente: il tempo di rottura aumenta vistosamente (tr=320 minuti) e il livello di concentrazione alla saturazione è inferiore alla concentrazione di H₂S nel gas di ingresso. Quando si invia tramite by-pass il gas al rivelatore (t= 2330 minuti) il segnale aumenta e si riporta al valore del gas in ingresso.

La presenza di ossigeno nel flusso di gas, in presenza dei metalli catalizzatori depositati sul carbone, permette che anche a temperature così basse avvenga la reazione di ossidazione parziale:



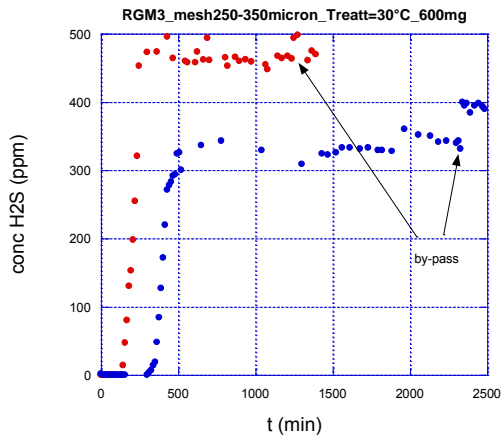


Figura 12. Confronto curve di breakthrough tra alimentazione 100% biogas e biogas/N₂/O₂ (T = 30 °C)

L'effetto dell'ossigeno è ancora più evidente quando la prova viene ripetuta ad alta temperatura (prova n°6). In Figura 13 le due curve precedenti sono confrontate con la curva (punti pieni verdi) ottenuta graficando la concentrazione di H₂S in uscita dal reattore con 600 mg di carbone attivo, con un flusso 80% biogas e 20%N₂+O₂ e mantenendo il reattore a T=120 °C per tutta la prova. Si può notare che il tempo di rottura è in questa prova notevolmente più lungo (1370 minuti) e notevolmente più alto il salto tra la concentrazione di H₂S in uscita dal reattore dopo la saturazione nell'adsorbimento e il valore in ingresso misurato dalla misura in by-pass. Questa differenza indica che la reazione di ossidazione parziale, favorita dall'aumento di temperatura, separa quasi completamente lo zolfo contenuto nell'acido solfidrico.

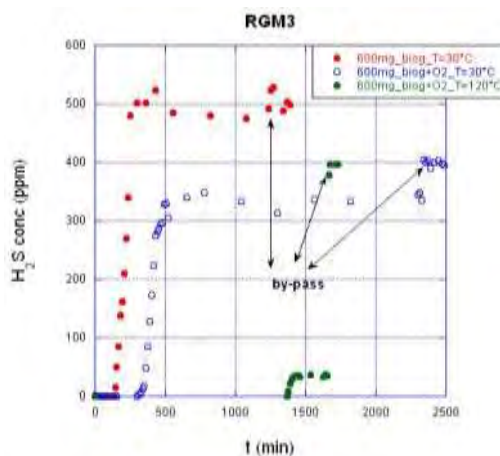


Figura 13. Confronto curve di breakthrough tra alimentazione 100% biogas e biogas/N₂/O₂ (T = 120 °C)

Prove di adsorbimento a diversi rapporti molarli ossigeno su H₂S, nel range 0-20, con 600 mg di massa di carbone, 250-350 μm granulometria e T_{reattore}=120 °C hanno dato valori di capacità graficati in Figura 14 per le prove in matrice di azoto (campioni n° A34, A28, A35 e A40) e in Figura 15 per le prove in matrice di biogas (campioni n° A37, A39, A12, A42, A41 e A38 a valori crescenti di O₂ su H₂S).

La quantità stechiometrica di ossigeno richiesta dalla reazione è 0,5, quindi tutte le prove eccetto quella a zero ossigeno sono state condotte in eccesso di ossigeno. Ciononostante la dipendenza dalla percentuale di ossigeno è marcata.

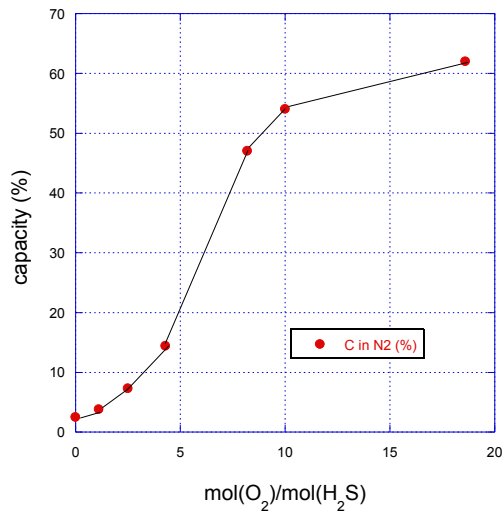


Figura 14. Capacità del carbone al variare del rapporto O₂/H₂S nel gas da trattare (matrice H₂S + N₂)

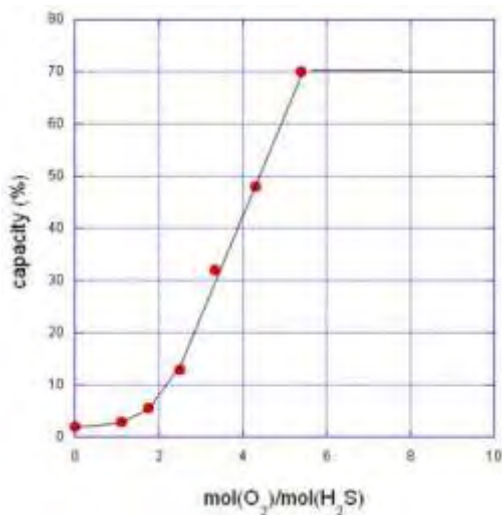


Figura 15. Capacità del carbone al variare del rapporto O₂/H₂S nel gas da trattare (matrice biogas)

La concentrazione di CO₂ non è invece influenzata dal passaggio attraverso il letto di carboni attivi, come si può notare in Figura 16 , in cui è graficata (con i medesimi simboli usati nei grafici precedenti), la concentrazione di CO₂ misurata durante la prova a 30 °C con flusso 80% biogas, 20% N₂+O₂ (prova n°3).

La concentrazione di CO₂ viene determinata dai count degli ioni di massa 44. Il valore di 0,8 · 10⁷ counts corrisponde alla quantità di CO₂ presente nella bombola, il 35% del 80% dei 100 mL/min del flusso in ingresso al reattore.

Il medesimo controllo sul valore dell'area del picco di massa 44 (caratteristica della CO₂) è stato ripetuto per la prova n°A6 a 120 °C, ma anche qui non sono state notate variazioni.

Diverse altre masse, oltre la massa 34 caratteristica del H₂S, e la massa 44 caratteristica della CO₂, sono state monitorate durante tutte le prove per controllare l'eventuale formazione di nuovi composti. In particolare il picco di massa 32 per verificare l'eventuale aumento nella presenza di zolfo (che a queste temperature rimane allo stato liquido o solido nei pori del carbone) e il picco di massa 64, per l'eventuale formazione di SO₂ (anche questa reazione è attesa a temperature più alte di quelle presenti nel reattore).

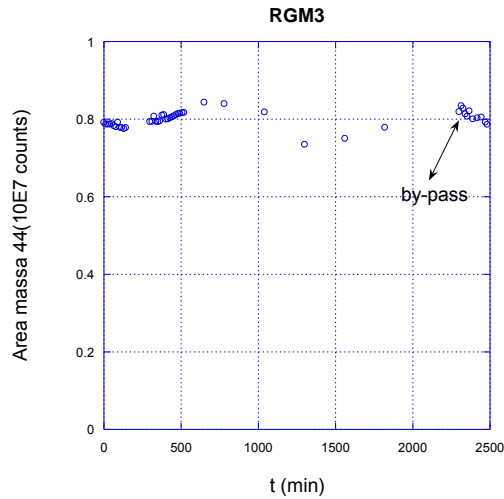


Figura 16. Andamento della concentrazione di CO₂ durante la prova di assorbimento dell'H₂S

In Figura 17 A e B sono mostrati i picchi rispettivamente delle masse 32 e 64 per tre file caratteristici della prova n°A6, con T_{reatt}=120 °C:

- file 75 durante l'adsorbimento completo del H₂S,
- file 120 durante l'ossidazione parziale e
- file 145 a fine prova direttamente sul biogas di ingresso.

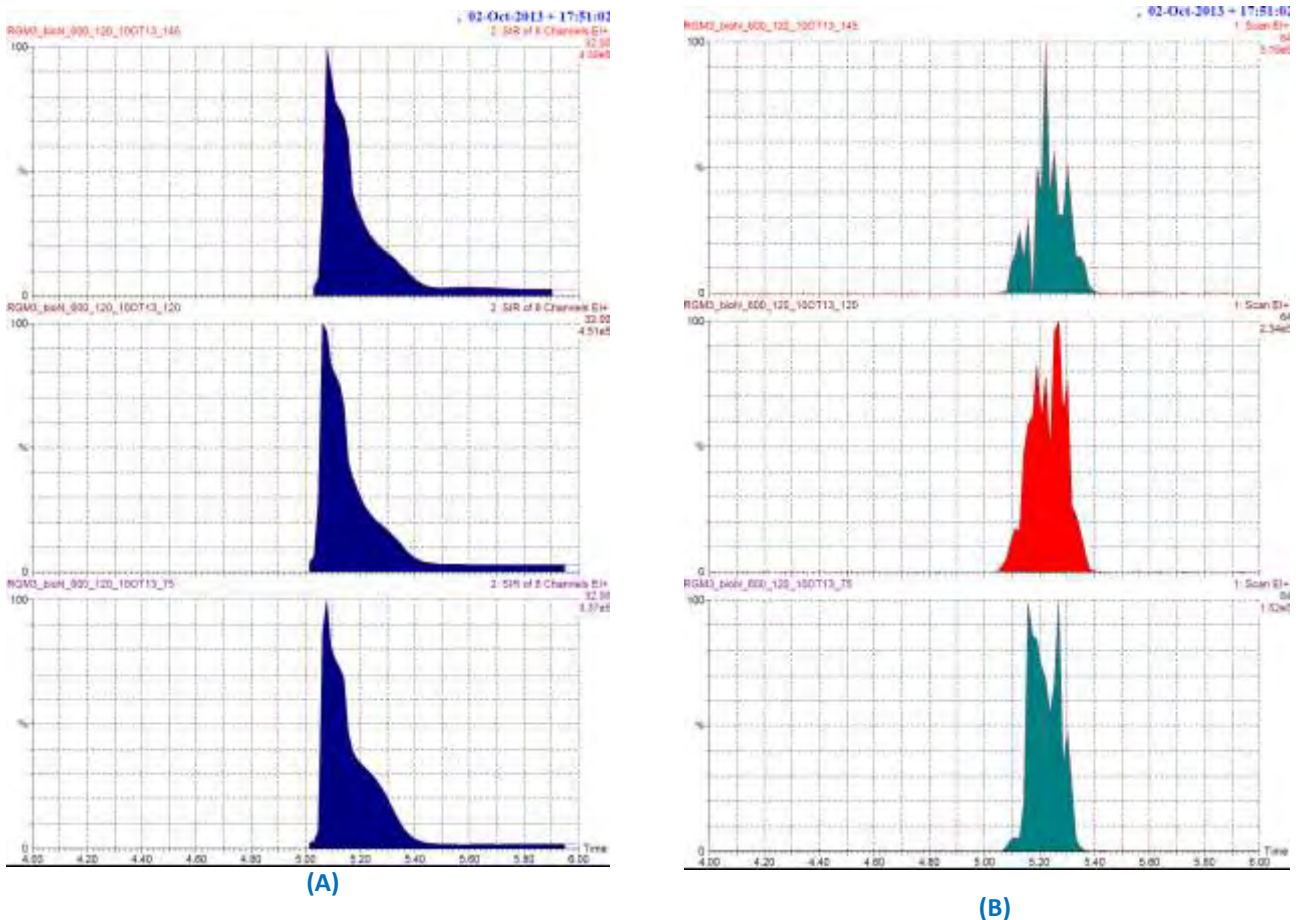


Figura 17. (A) Andamento picco 32 relativo allo S e (B) picco 64 relativo alla SO₂

Si può notare che nessuna variazione degna di nota si può osservare né nel picco di massa 32, quasi totalmente attribuibile all'ossigeno e non allo zolfo, né nel picco di massa 64, presente già nel metano puro.

La massa 64 mostra un picco “nuovo”, attribuibile alla formazione di SO₂, solo quando il reattore viene portato a 300 °C, con il carbone ormai saturo di zolfo, in flusso di biogas (80%) e N₂+O₂(20%); il picco della SO₂ è il picco a 6,50 minuti in Figura 18 evidenziato dalla freccia.

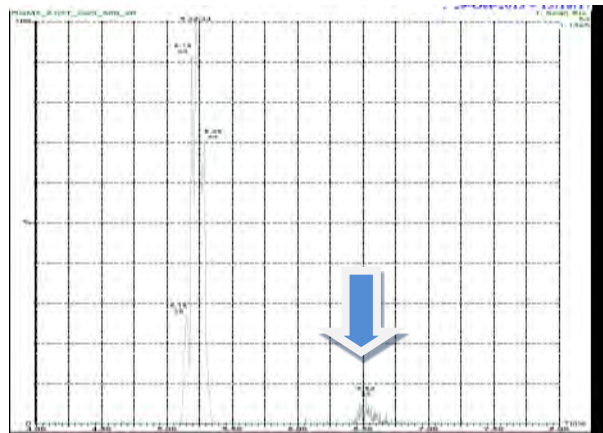


Figura 18. Picco SO₂

In Figura 19 sono confrontate le curve di breakthrough di due campioni di polvere, il primo di massa 300 mg (punti rossi), il secondo massa doppia rispetto al primo (punti blu). La misura, in flusso di biogas+N₂, è stata eseguita a 30 °C in entrambi i casi (prove n°A2 e n° A3). Il campione di massa 600 mg ha una capacità leggermente più alta di quello di massa 300 mg, attribuibile al fatto che 300 mg di polvere corrispondono ad un letto di pochi mm di altezza, per cui facilmente possono crearsi dei percorsi preferenziali di by-pass.

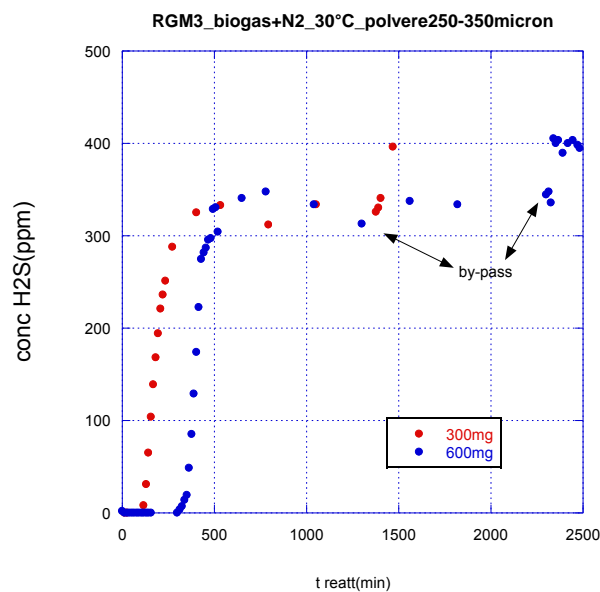


Figura 19. Curve di breakthrough per 300 mg e 600 mg di campione (T = 30 °C)

Il confronto tra campione di 300 mg e campione di massa doppia è stato ripetuto a 120 °C, prove n°A6 e n°A14 (Figura 20); anche in questo caso il campione di massa 600mg esibisce una capacità leggermente più alta di quello di massa 300 mg.

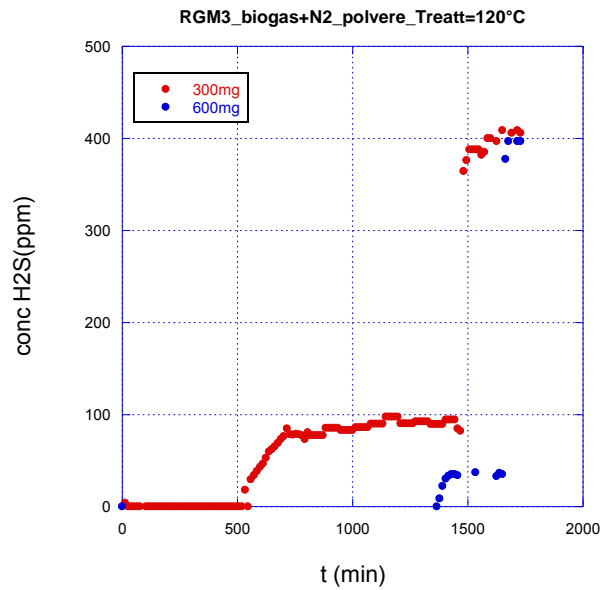


Figura 20. Curve di breakthrough per 300 mg e 600 mg di campione (T = 120 °C)

Un aspetto molto importante per quello che riguarda l'efficienza dei carboni nell'abbattimento di inquinanti è l'effetto sinergico di diversi contaminanti e di diversi gas presenti nel biogas.

L'effetto della *matrice biogas* sull'abbattimento del H₂S è evidente sovrapponendo nello stesso grafico (Figura 21) la curva di dipendenza della capacità di adsorbimento del carbone RGM3 dalla percentuale di O₂ su H₂S ottenuta in presenza di biogas+N₂+O₂ con la curva ottenuta nelle medesime condizioni quando il flusso in ingresso al reattore è costituito dalla medesima concentrazione di H₂S+N₂+O₂, valori già mostrati nei grafici in Figura 14 e 15. I campioni che hanno adsorbito H₂S in un flusso di biogas mostrano a parità di rapporto molare O₂/H₂S una capacità notevolmente più alta di quelli in flusso di azoto.

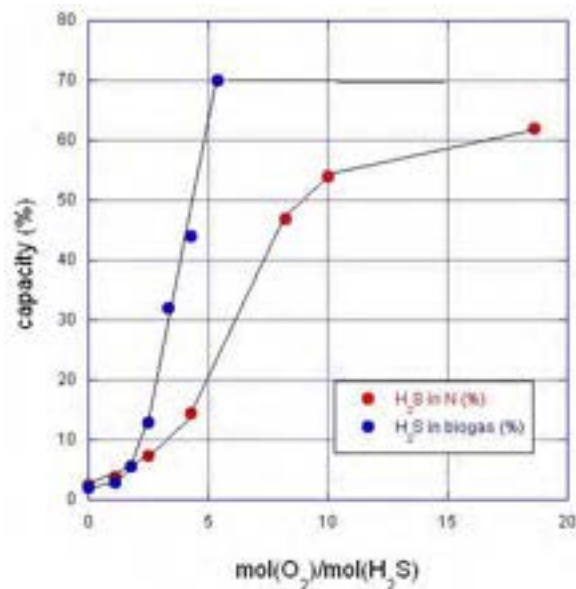


Figura 21. Capacità del carbone al variare del rapporto O₂/H₂S nel gas da trattare

Confronto risultati misure adsorbimento/misure EDX

La quantità relativa di zolfo depositata sul carbone è stata determinata con misure di spettroscopia dispersiva a raggi X; in Tabella 3 sono elencati i valori relativi di atomi di zolfo in count per secondo rivelati su alcuni dei campioni di carbone RGM3 dopo il test di adsorbimento. E' possibile confrontare tra loro solo campioni di identica morfologia; sono stati perciò elencati solo i risultati della misura relativa ai campioni di polvere di granulometria 250-350 µm. Il campione vergine ha un segnale EDX relativo allo zolfo di 2,4525 counts/s.

Tabella 3. Risultati misure EDX sui campioni di carbone RGM3

N° campione	Segnale relativo allo zolfo da misure EDX (c/s)
A3	18,7338
A4	11,8750
A6	28,8508
A12	42,3814 Fe=5,88 S=42,3814
A14	41,223 Fe=9,4
A16	19,98 Fe=9,44 S=19,9
A18	21,416
A19	37,60
A20	47,8755
A21	22,0753
A22	16,8455
A29	66,40
A32	65,99
A33	13,44
A34	25,45
A35	74,64
A36	28,0410
A38	70,7122
A39	26,3810
A40	71,5833
A41	63,8225
A42	67,6272

Ovviamente i valori in Tabella 3 non possono essere confrontati direttamente con la capacità a rottura, quanto piuttosto con la quantità di H₂S stimato adsorbito al termine del test di adsorbimento, dalle curve di breakthrough. Confrontando a titolo di esempio i valori ottenuti sui campioni che hanno assorbito H₂S durante le prove n° A12 e n° A14, li troviamo molto simili tra loro. E' quello che ci si attende: se si confrontano tra loro le curve di breakthrough di questi due campioni (Figura 22) si può notare che il campione n° A12 ha adsorbito per circa 1390 minuti 400 ppm di H₂S, mentre nei restanti (2800-1390=1410) minuti, supponendo in prima approssimazione che la salita sia a gradino e non a rampa, ha adsorbito (400-40=360) ppm di H₂S; questo H₂S è distribuito su 600 mg di carbone.

Il campione n° A14 ha adsorbito per circa 480 minuti 400ppm di H₂S, mentre nei restanti (1494-480=1014) minuti, supponendo anche qui che la salita sia a gradino e non a rampa, ha adsorbito (400-75=325) ppm di H₂S; questo H₂S è distribuito su 300 mg di carbone. Confrontando le quantità ottenute con questo calcolo (ppm*tempo/massa campione) nei due test, esse risultano molto vicine, in particolare il valore della prova n°A14 è circa il 98% di quello della prova n°A12, in accordo con il risultato ottenuto dalle misure EDX.

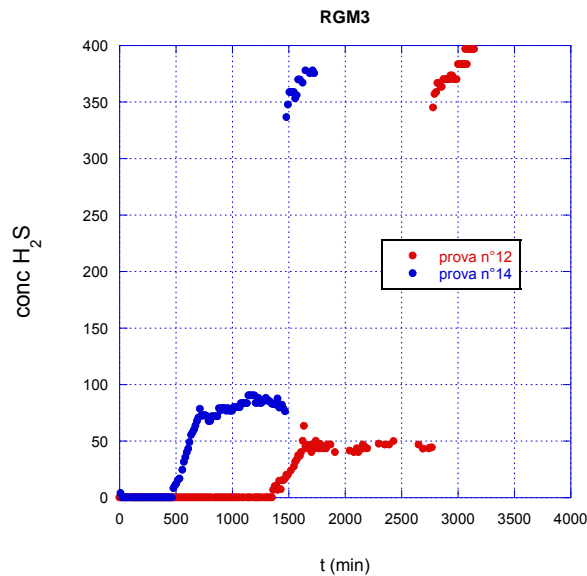


Figura 22. Confronto curve di breakthrough per calcolo H₂S adsorbito

Al contrario, se si esegue il medesimo calcolo per il campione della prova n°A15, si ottiene un valore del 80% rispetto a quello della prova n°A12, in analogia con il valore inferiore risultato dell'analisi EDX.

Ripetendo questo calcolo sulla quantità di H₂S (in mg) adsorbita durante tutto l'arco temporale della prova per unità di massa di carbone e confrontandola con il valore di presenza di atomi di zolfo ottenuto con le misure EDX, riportato in Tabella 3, si ottiene il grafico riportato in Figura 23.

Dal grafico si può notare, oltre alla buona correlazione tra i risultati ottenuti dalle due misure, come i punti relativi alle misure a 30 °C giacciono su una retta differente da quelli delle misure eseguite a 120 °C, come ci si deve aspettare in relazione al fatto che lo zolfo a 120 °C sia allo stato liquido e quindi ricopra in maniera differente la superficie del carbone penetrando nei pori.

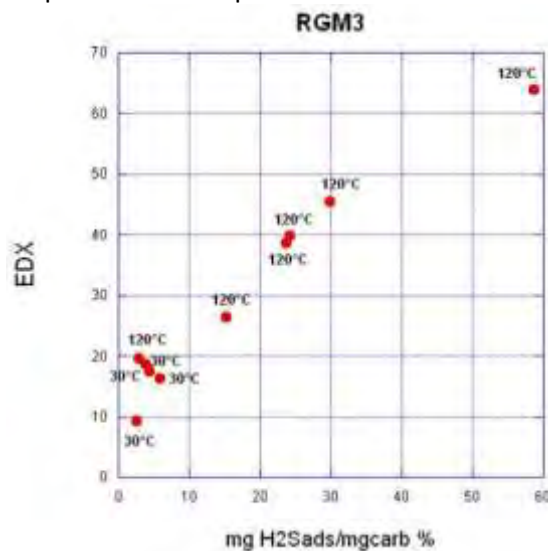


Figura 23. Valori H₂S adsorbito (misurato con EDX), rispetto ai valori calcolati dalle curve di breakthrough

Confronto risultati misure adsorbimento/misure termogravimetriche

La quantità di zolfo adsorbita è stata confrontata in alcuni campioni con la perdita di peso relativa misurata con tecniche termo-gravimetriche (TGA), come check della bontà e dell'accuratezza della misura di capacità dalla curva di breakthrough.

A titolo di esempio si mostra in Figura 24 la curva di desorbimento del carbone della prova n°A12, ottenuta da una rampa in temperatura da 20 °C a 650 °C in flusso di argon, ad una *ramp rate* di 1 °C/min. Sono graficate le

curve TGA del campione vergine (curva blu continua), del carbone dopo l'adsorbimento di H₂S (curva blu tratteggiata), la perdita di peso stimata nei due casi, ottenuta integrando le due curve precedenti con il software dedicato.

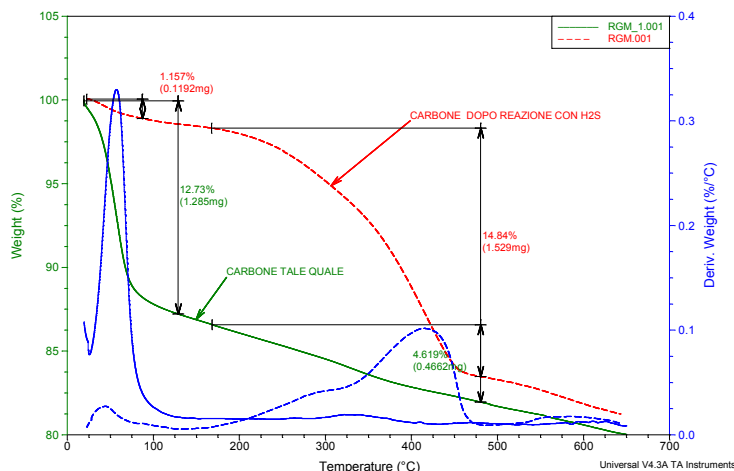


Figura 24. Curva di desorbimento di un carbone a valle di un test di adsorbimento

Si può notare che, mentre il campione vergine durante la rampa di temperatura è soggetto solo alla perdita dovuta all'evaporazione dell'acqua, il campione che ha adsorbito H₂S evidenzia, oltre a questa prima perdita di peso, che si esaurisce intorno a 100 °C, una perdita molto più significativa nell'intervallo di temperatura 200-450 °C, dovuta al desorbimento dello zolfo, di circa 15% in peso rispetto al peso iniziale, cioè al peso di carbone+zolfo. Dalle curve di breakthrough il campione aveva adsorbito, in flusso di biogas+azoto con ossigeno a 120 °C, una quantità di zolfo stimata al 13% (del peso iniziale) al momento della rottura. Poiché il campione è rimasto ancora, dopo la rottura, altri 1300 minuti in flusso, ha adsorbito in questo periodo (durante il plateau) una quantità di zolfo inferiore (circa 350 ppm), corrispondente ad un altro 11% del peso iniziale. Lo zolfo adsorbito è pertanto 0,24*Peso carbone. Durante il desorbimento è stato misurato un calo di peso del 15% del peso del carbone adsorbito, cioè 0,15*(1,24 Peso carbone)= 19% del peso iniziale del carbone, leggermente inferiore a quanto calcolato in adsorbimento. Questa discrepanza potrebbe essere dovuta sia ad errori nel calcolo delle quantità adsorbita e desorbita ottenute da due tecniche differenti, sia ad un effettiva ritenzione di una parte dell'H₂S adsorbito, cioè ad una non perfetta rigenerazione.

Confronto risultati misure adsorbimento/misure porosi metriche tramite BET

In Tabella 4 sono elencati i risultati della misura di area specifica superficiale totale, separata in area superficiale interna ai pori ed esterna a questi, per i campioni di carbone attivo RGM3 dopo il test di adsorbimento.

Tabella 4. Area specifica superficiale per alcuni carboni esausti

CAMPIONE	A spec sup (m ² /g)	A external (m ² /g)	A microp (m ² /g)
A2	666,1767	199,5155	477,1221
A3	142,5366	42,7332	101,9218
A4	808,9289	229,6594	591,0708
A6	671,2637	210,7460	473,3362
A12	513,8022	184,9997	328,8026
A18	672,9731	237,4646	449,0109
A20	406,2438	155,4646	259,244
A21	925,946	320,4905	622,2734
A25	819,4746	194,5681	624,9065
A29	55,9216	30,4039	25,5177
A32	4,96	3,7053	1,2579
A34	877,41	197,8571	679,5563
A35	104,9731	54,7675	50,2056

Se si grafica, in analogia con quanto fatto per le misure EDX, la quantità di zolfo adsorbito calcolata dalle curve di breakthrough in funzione dell'area superficiale superficiale misurata con la BET, si trova l'attesa dipendenza inversa (Figura 25). Anche in questo caso, in modo ancora più evidente che per le misure EDX, la curva delle misure effettuate a 30 °C è distinta da quella delle misure effettuate a 120 °C.

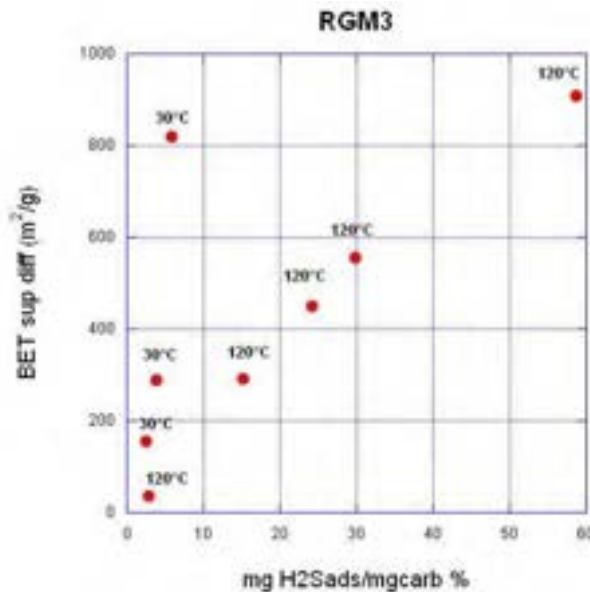


Figura 25. Valori dell'area superficiale dei carboni esausti (misurato con BET), rispetto ai valori calcolati di mg di H₂S adsorbito per mg di carbone utilizzato

2.2.5 Risultati con carbone AIRPEL Ultra DS

In Tabella 5 sono elencate la lista di prove eseguite utilizzando il campione AIRPEL ULTRA DS e per ogni prova sono mostrate le relative condizioni di misura: peso del campione, granulometria della polvere, matrice di gas contaminata con H₂S e relativa concentrazione di questo nel flusso di gas, velocità spaziale (GHSV, definita come flusso di gas in mL/min diviso per la massa di carbone attivo), concentrazione di ossigeno nel gas, temperatura del reattore (T_{reatt}) e il valore di capacità misurato dalle curve di breakthrough a tali condizioni operative. La capacità è calcolata dal tempo di rottura alla concentrazione di H₂S=1 ppm.

A differenza del carbone Norit RGM3, il carbone attivo AIRPEL ULTRA DS viene fornito per la rimozione di H₂S a condizioni di temperatura ambiente in un gas umido (R.H.> 70%); i risultati confermano tali specifiche. I test eseguiti con gas secco hanno evidenziato capacità molto basse. I test a flusso di gas umidificato con umidità relativa del 74% hanno dato valori di capacità fortemente dipendenti dalla velocità spaziali, in uno spettro di valori dal 5%, a GHSV=20000 h⁻¹ al 35% per GHSV=2000 h⁻¹.

I punti interrogativi mostrati in tabella si riferiscono a valori rivelatisi non corretti in conseguenza a di perdite di gas da trattare nel sistema (parte del gas fuoriusciva prima dell'ingresso nel reattore con i carboni attivi); la misura è stata poi ripetuta nelle medesime condizioni, assicurandosi della tenuta di tutta la linea dell'apparato sperimentale, e il risultato è stato un valore di capacità nettamente inferiore.

Dai risultati di capacità elencati in Tabella 5 si può facilmente dedurre che le condizioni operative che massimizzano la capacità di adsorbimento del carbone attivo AIRPEL ULTRA DS sono notevolmente differenti da quelle del carbone attivo RGM3: la capacità massima, del 11%, si è avuta con il reattore a temperatura ambiente e il gas in ingresso ad elevata umidità relativa (74%), in accordo con le indicazioni fornite dalla ditta. Analogamente al carbone attivo RGM3 le prove in matrice di biogas hanno dato valori di capacità più alti a parità di condizioni, evidenziando un possibile ruolo attivo e positivo della CO₂ nel processo di ossidazione parziale del H₂S, del tutto inatteso.

Tabella 5. Elenco delle prove condotte con carbone AIRPEL ULTRA DS

Test n°	Massa AC, (mg)	Granul. (µm)	T _{reatt} (°C)	Matrice gas	H ₂ S conc. (ppm)	O ₂ (%)	GHSV (h-1)	Capacity (mg H ₂ S/mg AC)%
B1	600	250-350	120	N2	400	0,1	4200	2,1
B2	600	250-350	120	N2	400	0,1	8400	<1
B3	600	710-1000	120	N2	500	0	4200	2,7
B4	600	250-350	30	N2	400	0,1	4200	1,1
B5	600	250-350	120	N2	400	0,1	4200	2,1
B6	250	250-350	30	N2 umid. (RH 74%)	400	0,1	20100	2,6
B7	630	250-350	30	Biogas umid.(RH 74%)	400	0,1	2000	35??
B8	250	250-350	30	Biogas umid.(RH 74%)	400	0,1	20100	4,5
B9	250	250-350	30	Biogas umid.(RH 74%)	400	0,1	10000	?
B10	250	250-350	30	Biogas umid.(RH 74%)	400	0,1	10000	5,4
B11	500	250-350	30	Biogas umid.(RH 74%)	400	0,1	10000	5,0
B12	500	250-350	30	Biogas umid.(RH 74%)	400	0,1	5000	5,4
B13	575	250-350	30	Biogas umid.(RH 74%)	400	0,1		3,1
B14	575	250-350	30	Biogas umid.(RH 74%)	400	0,1	3500	54??
B15	575	250-350	30	Biogas umid.(RH 74%)	400	0,1	3500	9,7
B16	630	250-350	30	Biogas umid.(RH 74%)	400	0,1	2000	11,0

In Figura 26 è mostrata la curva di breakthrough di una delle prove, quella del campione B11. I valori di concentrazione di H₂S in uscita dal letto successivamente alla rottura del campione sono analoghi a quanto misurato con il carbone RGM3.

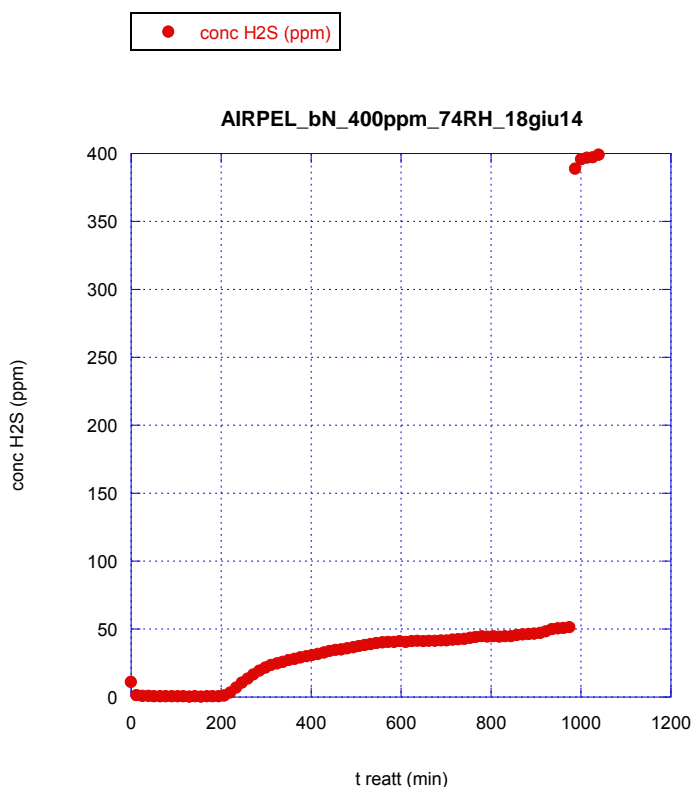


Figura 26. Esempio di curva di rottura per il carbone AIRPEL ULTRA DS con biogas

In Figura 27 è graficata la dipendenza della capacità dalla velocità spaziale, cioè il flusso per volume unitario di carbone nel letto. Valori di capacità più alti a basse velocità spaziali indicano che la cinetica del processo è limitata da processi diffusivi dello zolfo nel carbone.

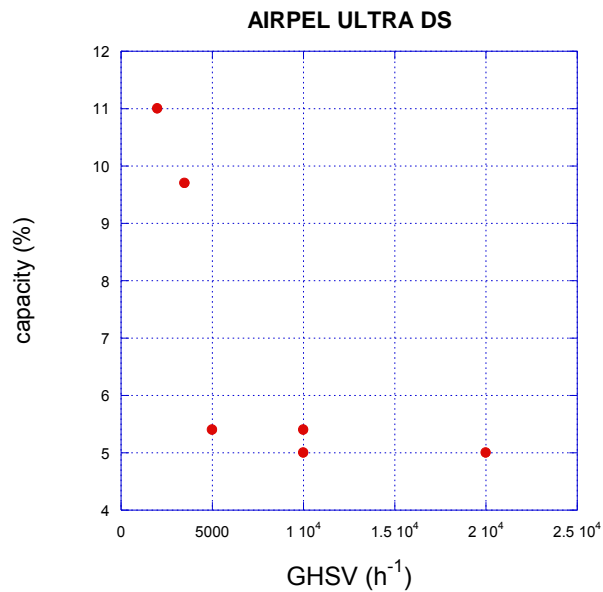


Figura 27. andamento della capacità in funzione della velocità spaziale per il carbone AIRPEL ULTRA DS

Confronto risultati misure adsorbimento/misure EDX

Analogamente a quanto fatto con il carbone attivo RGM3, i risultati ottenuti dalle curve di breakthrough sono stati confrontati con i risultati da misure EDX; dalle curve è stata calcolata la quantità di H₂S adsorbita fino alla fine della prova e graficata con il valore in count/secondo rivelato sul campione al termine dell'adsorbimento. Il grafico ottenuto, mostrato in Figura 28, mostra una buona correlazione tra i risultati delle due diverse misure anche in questo carbone, con uno scattering maggiore a bassi valori di adsorbimento.

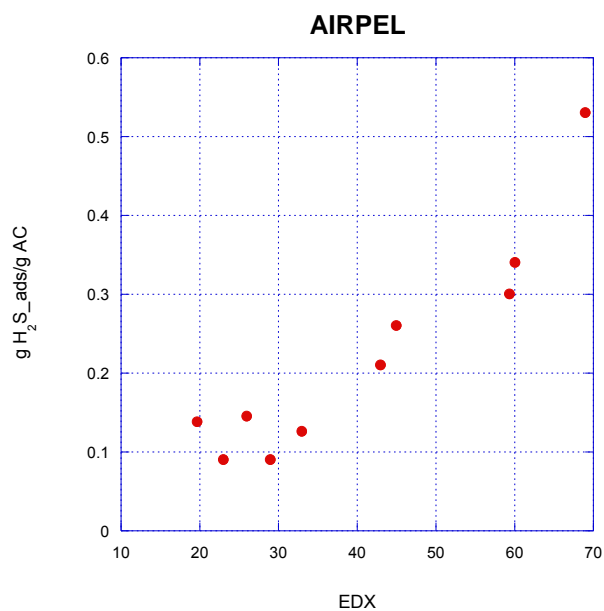


Figura 28. Valori H₂S adsorbito (misurato con EDX), rispetto ai valori calcolati dalle curve di breakthrough

Confronto risultati misure adsorbimento/misure termo gravimetriche

Alcuni campioni di carbone AIRPEL ULTRA DS sono stati sottoposti, successivamente ai test di adsorbimento, a misure TGA, per confrontare la quantità di H₂S adsorbita dedotta dalle curve di breakthrough con la diminuzione di peso misurata durante una rampa in temperatura da temperatura ambiente a 520 °C a 1 °C/min. Il risultato della correlazione è mostrato in Figura 29 e mostra che, sebbene la quantità desorbita sia correlabile con quella adsorbita calcolata dalle curve di breakthrough, è sempre inferiore a questa, e che circa il 50% dello zolfo rimane intrappolato nei pori e non viene rilasciato termicamente fino a temperature di 520 °C.

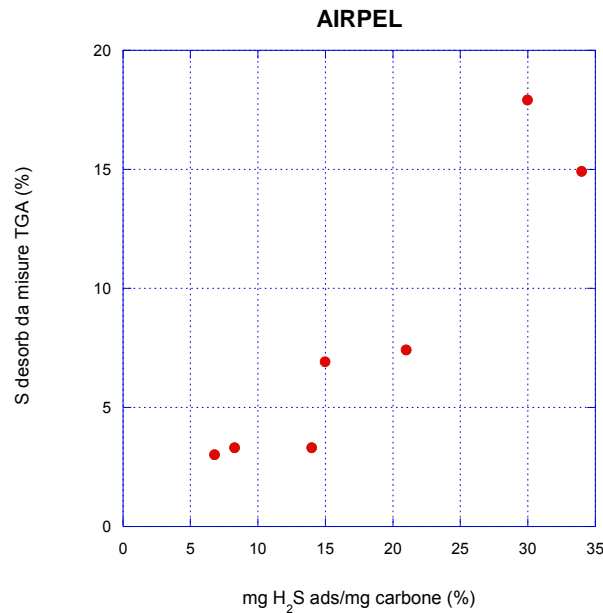


Figura 29. Curva di desorbimento di un carbone a valle di un test di adsorbimento

Confronto risultati misure adsorbimento/misure porosi metriche tramite BET

L'area superficiale specifica dei campioni di carbone AIRPEL ULTRA DS sottoposti al test di adsorbimento è stata misurata con misure BET, per valutare come lo zolfo depositato rivestisse i pori del carbone; in Figura 30 è graficata la differenza tra la superficie specifica totale, interna ed esterna ai pori, del campione dopo l'adsorbimento di H₂S e quella misurata nello stato vergine, in funzione della quantità di zolfo adsorbita calcolata dalle curve di breakthrough. Si può notare dal grafico che lo zolfo si distribuisce indifferentemente ed equamente su tutta la superficie, non in modo preferenziale prima nei micropori e successivamente sulla superficie esterna o viceversa.

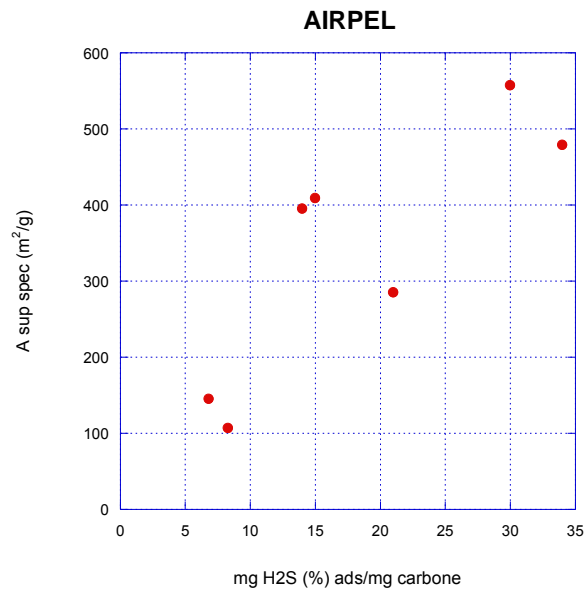


Figura 30. Valori dell'area superficiale dei carboni esausti (misurato con BET), rispetto ai valori calcolati di mg di H₂S adsorbito per mg di carbone utilizzato

2.3 Upgrading

2.3.1 Introduzione

Il biogas proveniente dal digestore non può essere immesso in rete tal quale a causa dell'elevato contenuto di inquinanti, dovrà perciò essere sottoposto ad un trattamento di purificazione per diminuire il contenuto di CO₂ e per eliminare l'H₂S.

A valle dell'abbattimento dell'acido solfidrico, che avviene in una colonna a carboni attivi, è dunque previsto il sistema di trattamento per la riduzione della CO₂ (upgrading), il quale si basa sull'assorbimento di tale componente in una soluzione non acquosa di ammine.

Sulla base dei risultati ottenuti dai partner dell'ENEA nell'ambito dell'Accordo di Programma, presentati nel rapporto RdS/2013/169 [1] e riguardanti l'upgrading del biogas a biometano con separazione della CO₂ mediante assorbimento con soluzioni amminiche in solvente organico, per le prime prove di upgrading del biogas proveniente dal digestore ubicato in ENEA Casaccia è stato scelto il sistema 2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP)/glicol etilenico (GE) 1-propanolo (NP) [1,2].

La concentrazione di AMP nella soluzione è pari a 3 mol/litro, quindi in ogni litro della soluzione ci sono 267 g o 286 mL di ammina. L'uso del solvente è necessario anche perché l'AMP è solida a temperatura ambiente. Il rapporto tra glicole etilenico e 1-propanolo è 1:1 in volume o 1,12:1,25 in peso. Nella Tabella 6 sono presentate alcune delle le proprietà chimico-fisiche dei reattivi.

Tabella 6. Proprietà chimico-fisiche dell'ammina AMP, del glicol etilenico e del propanolo

Reagente	Peso molecolare	Densità	Temperatura di fusione	Temperatura di ebollizione	Indicazioni di pericolo
	g/mole	g/cm ³	°C	°C	
AMP	89,14	0,932	25	165	H319,H315,H412
EG	62	1,12	-13	195	H302
NP	60	0,80	-127	97	H225,H318,H336

Contemporaneamente con la progettazione dell'impianto per il trattamento del biogas con ammine non-acquose (in sistema discontinuo) si è proceduto all'acquisto dei prodotti chimici. Inizialmente il progetto prevedeva l'uso di 2 colonne di assorbimento, ognuna contenente circa 5 litri della soluzione ammina/solvente, quindi sono stati acquistati reagenti per un totale di venti litri, sufficienti per due campagne di prova. I prodotti chimici necessari per la messa in funzione dell'impianto devono essere anidri o comunque con un contenuto di acqua inferiore all'1% [1,3]. Sono state interpellate diverse ditte: Panreac (reattivi Across), Carlo Erba, Aldrich, Merck; alla Carlo Erba mancava un reattivo essenziale cioè l'ammina, Il contenuto di acqua nell'AMP della Aldrich è stato troppo alto (intorno al 5%), inoltre i prezzi della Aldrich e della Merck risultavano più alti di Panreac. Quindi sono stati acquistati 6 litri di AMP e 7 litri di ciascuno dei solventi dalla Panreac. L'AMP risulta solida alla temperatura ambiente ma è sufficiente un riscaldamento in stufa a 70°C per circa tre quarti d'ora per farla fondere. Tutti e tre i prodotti chimici sono igroscopici. Poiché ENEA possiede una camera secca in futuro si prevede di preparare le miscele in un ambiente anidro.

2.3.2 Primi test: utilizzo dell'analisi termica per lo studio dei cicli assorbimento-desorbimento della CO₂

Le ammine sono reagenti abbastanza difficili da usare in laboratorio perché sono irritanti per gli occhi e per la pelle, qualche volta anche tossiche, inoltre hanno un odore forte, persistente e sgradevole. Nella previsione di dover studiare in futuro composizioni ammina/solvente diverse da quella attualmente scelta, sono state fatte prove di utilizzazione della strumentazione standard per l'analisi termica SDT della TA Instruments per simulare i cicli di assorbimento/desorbimento della CO₂. Tale strumento permette un preciso controllo del peso del campione in salita di temperatura o a temperatura costante partendo dalla temperatura ambiente fino a temperature superiori a 1000 °C; consente inoltre di utilizzare quantità molto ridotte del campione (10-200 mg), di controllare e cambiare il flusso del gas e anche di cambiare la composizione del gas durante l'analisi.

Dapprima è stata fatta una serie di analisi preliminari per stabilire il comportamento dello strumento nelle condizioni richieste durante i cicli termici (tempo necessario per raggiungere la temperatura costante durante riscaldamento-raffreddamento, influenza del cambiamento del gas o della velocità di riscaldamento-raffreddamento sulla curva della perdita del peso [TG], Figura 31). Sulla base delle informazioni ottenute è stata creata una prima procedura (Allegato 2) ed eseguite le prime analisi. La procedura comprende cinque cicli, ognuno dei quali è costituito da: assorbimento della CO₂ a temperatura costante di 35 °C, sostituzione della CO₂ con gas inerte, riscaldamento fino a 90 °C, desorbimento della CO₂, quindi raffreddamento fino a 35 °C. (Allegato 1). E' stato dapprima utilizzato solo un supporto inerte come riferimento e poi lo stesso supporto ricoperto di una piccola quantità di AMP. I grafici di entrambe le misure sono presentati sulla figure 2 e 3, nelle quali la curva verde rappresenta il peso in mg e la curva azzurra la temperatura in °C. In entrambi casi il comportamento durante il primo ciclo è diverso dai quello durante i cicli successivi. Da notare che la CO₂ comincia a desorbire già a 35 °C, appena viene cambiato il gas (Figura 32). Il loading, cioè il rapporto molare fra CO₂ assorbita e ammina calcolato sottraendo il riferimento, è di circa 0,6.

I risultati preliminari sono molto promettenti, anche se è ancora necessario sia un miglioramento della procedura che lo studio delle condizioni d'analisi (quantità dell'ammina, velocità di flusso, gas che simula il biogas ecc.).

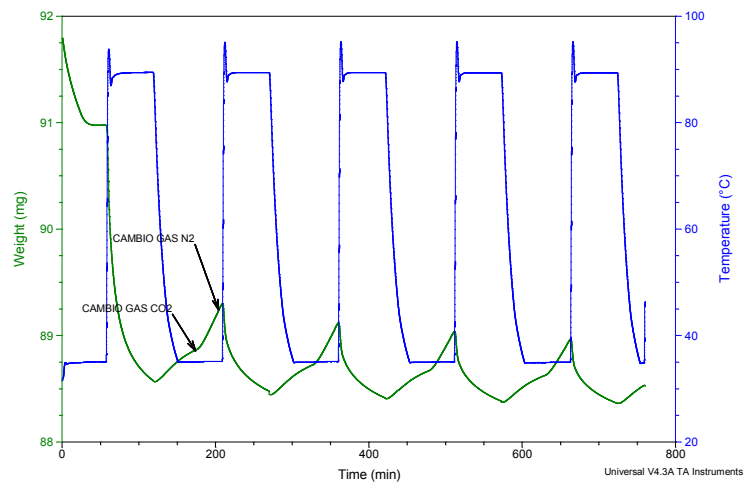


Fig 31. Analisi TGA del campione di riferimento

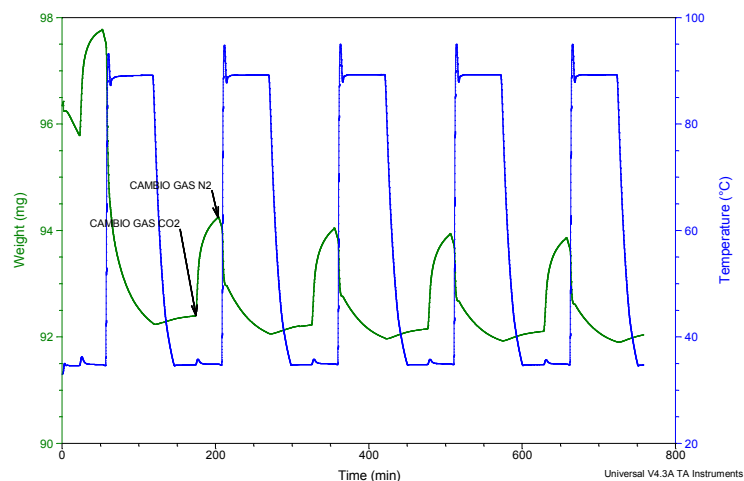


Fig 32. Analisi TGA del supporto con 5 mg di ammina

2.4 Progettazione dell'impianto prototipo per la separazione di CO₂ dal biogas prodotto dal DMM6000

2.4.1 Descrizione del processo

La portata di progetto dell'impianto è di 100 NL/h di biogas in uscita dal digestore a temperatura ambiente. Con riferimento alla Figura 33, la corrente gassosa gorgoglia attraverso una guardia idraulica (S-1) in cui i componenti meno volatili passano in fase acquosa e viene spinta da un compressore (K-1) verso l'impianto di purificazione alla pressione max. di 1 bar.

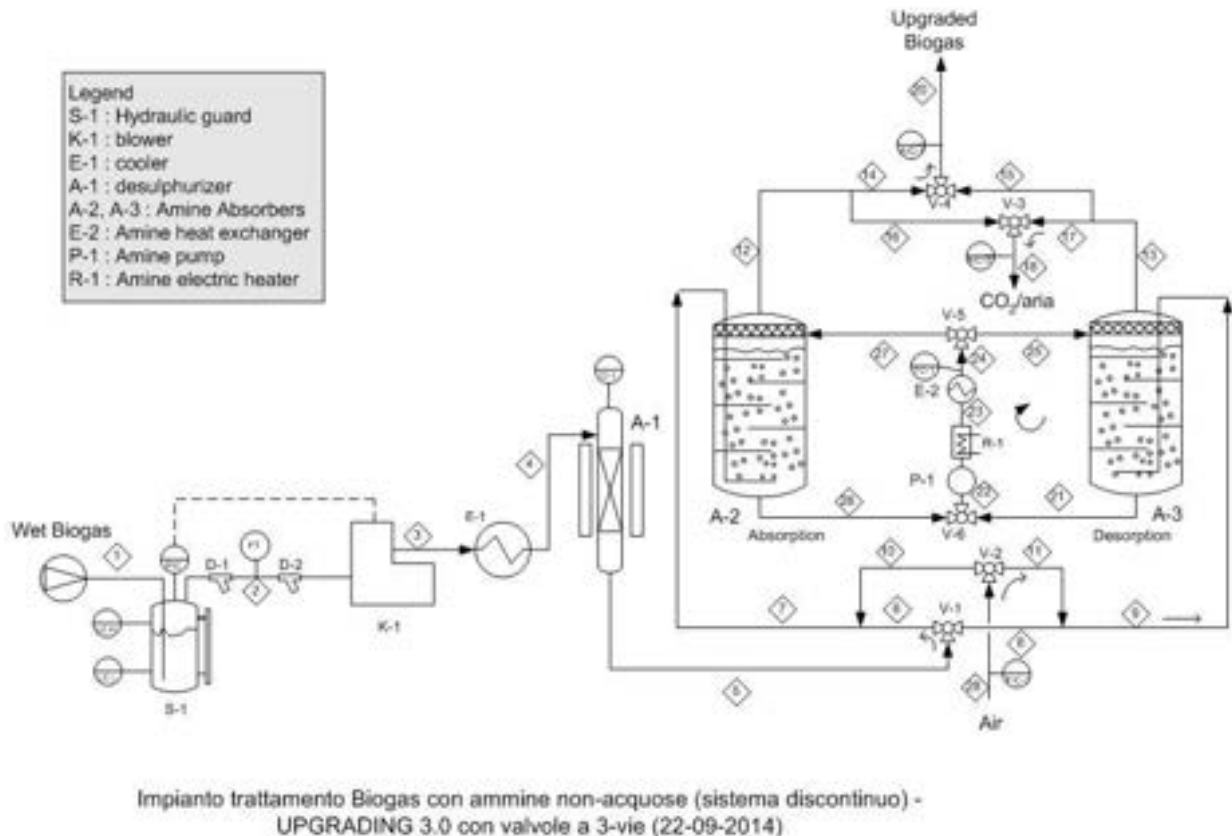


Figura 33. Schema del sistema di upgrading del biogas prodotto dal DMM6000

Lo scambiatore E-1 è un frigorifero che serve a togliere l'umidità dal gas in quanto le successive fasi di desolfurazione e di assorbimento con ammine vengono penalizzate in presenza di concentrazioni significative di acqua in fase vapore; il reattore A-1, dotato di sistema di riscaldamento integrato, è l'apparecchiatura in cui avviene la desolfurazione; il contenuto di H₂S viene completamente rimosso utilizzando carboni attivi funzionalizzati con Ossidi di Cr e Fr, identificati con la sigla RGM3 e prodotti dalla ditta NORIT.

Il sistema di abbattimento della CO₂ è concepito per un funzionamento semicontinuo a batch; consta di due reattori in parallelo: uno in fase di assorbimento (ad esempio A-2, come riportato nello schema di Figura 33, dove sono stati riportati a scopo esemplificativo le scritte *Absorption* e *Desorption* per semplificare la descrizione) e l'altro in fase di rigenerazione (ad es. A-3).

Il gas desolfurato viene avviato alla colonna di assorbimento operativa A-2 tramite il posizionamento delle valvole a tre vie V-1 e V-4. La colonna è realizzata in vetro e contiene circa 3 litri di soluzione AMP 3 M; il gas entra dal basso e gorgoglia nella colonna in cui sono disposti dei setti metallici adatti a deviare il flusso per aumentare il tempo di permanenza e la turbolenza del biogas e quindi il tempo di contatto tra la CO₂ e l'ammina assorbente.

In base ai dati a disposizione il volume di liquido dovrebbe essere sufficiente a garantire una durata dell'operazione di almeno 1 ora prima che l'ammina cominci a saturarsi e la concentrazione di CO₂ in uscita inizi a salire; il valore limite accettabile è stato fissato al 3% di CO₂, che corrisponde al limite massimo di concentrazione per un biometano. In pratica la corrente uscente dalla colonna di assorbimento A-2 potrebbe essere inviata direttamente nella rete gas.

Al raggiungimento del valore limite stabilito (3 % di CO₂) le valvole V-1 e V-4 deviano i flussi verso e dalla colonna A-3 che, avendo eseguito la rigenerazione, è pronta per iniziare il suo compito di assorbitore.

Il processo di rigenerazione si svolge con addizione di calore ed in corrente d'aria. Alla fine dell'assorbimento (dopo il raggiungimento del valore limite del 3% di CO₂ – AIC-1) , in contemporanea con il cambio di posizione delle valvole V-1 (immissione biogas desolfurato) e V-4 (uscita biometano), le valvole V-2 e V-3 cambiano posizione: la V-2 consente l'ingresso di una quantità dosata di aria all'interno dell'apparecchiatura, mentre la V-3 permette l'efflusso della stessa corrente di aria ricca di CO₂. La presenza del flusso d'aria favorisce il rilascio della CO₂ dall'ammina sulla quale era stata assorbita.

Contemporaneamente all'afflusso di aria nel serbatoio in fase di rigenerazione (ad es. serbatoio A-3 nella Figura 33), e per facilitare questa, lo stesso è riscaldato a temperatura più alta (90-95 °C). Il riscaldamento dell'ammina saturata con CO₂ è realizzato prelevando una parte della soluzione che, attraverso la valvola V-6, e circolata dalla pompa P-1 attraverso la resistenza riscaldante esterna R-1. Con la valvola V-5 l'ammina riscaldata è quindi reimpressa nel serbatoio relativo, dove la fase liquida si libera della CO₂ assorbita. La temperatura che controlla la resistenza è fissata da un valore di *set-point* tra i 90 e 95 °C di del sensore TC-1.

La fase di rigenerazione sarà considerata completata quando il valore della CO₂ in uscita con l'aria (corrente 18) avrà raggiunto il valore prefissato di 0,1% (misurato da AIC-2). A questo punto la resistenza R-1 sarà spenta ed invece attivata l'acqua di ingresso allo scambiatore E-2 che provvederà al raffreddamento dell'ammina ora rigenerata.

Una volta raggiunta una temperatura di 25-35 °C (TC-1) la pompa PI-1, le valvole sulla corrente d'acqua allo scambiatore e sull'immissione di aria nel reattore sono disattivate, in attesa della saturazione in CO₂ dell'altro serbatoio.

Va sottolineato il fatto che il processo di rigenerazione deve essere più veloce di quello di assorbimento, in modo tale che la colonna rigenerata sia resa disponibile prima che il valore del 3% di CO₂ in uscita lato metano venga raggiunto e attivi lo *switch* tra le due apparecchiature.

2.4.2 Parametri operativi

Sempre con riferimento alla già citata Figura 33, la corrente di biogas che viene inviata al sistema di purificazione (corrente n. 5) ha le seguenti caratteristiche di progetto:

- Portata = 100 NL/h
- Pressione = 1,5 bar ass.
- Temperatura = 20 °C
- Composizione = 70% CH₄, 30% CO₂

La corrente uscente dalla colonna di assorbimento A-2 al momento della saturazione dell'ammina (n. 12), sarà:

- Portata = 72 NL/h
- Pressione = 1,2 bar ass
- Temperatura = 20 °C
- Composizione = 97% CH₄, 3% CO₂

La quantità totale di CO₂ assorbita nell'operazione è pari a circa 28 NL/h con un'efficienza (CO₂ assorbita / CO₂ trattata) pari al 93%. Durante la fase di rigenerazione viene introdotto in continuo (corrente n. 28) un quantitativo d'aria di ca. 0,55 Nm³/h.

La quantità di calore in gioco durante la rigenerazione per portare la soluzione liquida e l'aria di stripping dalla temperatura ambiente a 90 °C e per il successivo raffreddamento è di ca. 0,25 KWh.

2.4.3 Logica di controllo

Come già detto, le colonne di assorbimento e di rigenerazione sono del tutto equivalenti e, mentre una è in fase di lavoro, l'altra esegue la rigenerazione.

Il biogas viene inizialmente convogliato ad uno dei serbatoi (ad es. A-2 in Figura 33) e l'anidride carbonica viene assorbita fino a saturazione delle ammine; il segnale di scambio proviene **dall'analizzatore AIC-1** posto sull'uscita del biometano (corrente 20) che, al raggiungimento della soglia del 3% in CO₂ nella fase gassosa uscente, invia l'input.

Il superamento della soglia provoca i seguenti interventi automatici contemporanei:

- *Switch* della valvola a 3 vie V-1 che commuta l'ingresso del biogas verso la colonna A-3 che perciò inizia la sua fase di assorbimento
- *Switch* della valvola a 3 vie V-2 che commuta l'ingresso dell'aria di stripping alla colonna A-2
- *Switch* delle valvole a 3 vie V-3 e V-4 con inversione delle linee di uscita del gas ed invio dell'esausto di A-2 all'atmosfera e del biometano uscente da A-3 agli utilizzi successivi
- *Switch* delle valvole a 3 vie V-5 e V-6 (ricircolo ammine)
- accensione della pompa P-1 per ricircolo sulla colonna A-3 (fase di rigenerazione)
- Accensione del sistema di riscaldamento elettrico R-1 e inizio della rampa di salita della temperatura fino a raggiungere e mantenere il *set-point* fissato (TC-1 90-95 °C)

Il processo di rigenerazione viene gestito da un secondo analizzatore di concentrazione AIC-02 posto sulla linea dell'esausto in uscita dalla colonna (corrente n. 18); la concentrazione di anidride carbonica in uscita diminuisce man mano fino ad un valore (ad esempio 0,1%) al di sotto del quale la rigenerazione può ritenersi conclusa. L'analizzatore AIC-2 invierà un input nel momento in cui raggiunge questo valore; tale segnale effettua i seguenti interventi:

- Spegnimento del riscaldatore elettrico R-1
- Apertura della valvola di ingresso dell'acqua di raffreddamento allo scambiatore E-2 in modo tale che la temperatura diminuisca rapidamente e la colonna sia pronta per una nuova fase di assorbimento.

Infine il raggiungimento della temperatura di 25-35 °C (TC-1) provoca lo spegnimento della pompa P-1.

2.5 Impianto pilota di desolfurazione

2.5.1 Carboni attivi

I carboni attivi AIRPEL Ultra DS e RGM3 sono stati provati anche in un reattore pilota (Figura 33) di circa 20 mm di diametro, alimentato con un flusso di gas reale proveniente dal digestore DMM 6000 in funzione presso i laboratori ENEA-IFC.

Il letto adsorbente era formato da circa 6 g di carboni attivi di granulometria 710-1000 µm; il biogas è stato inviato tal quale senza essere disidratato. Presenti sulla linea di ingresso al reattore solo un filtro meccanico per la rimozione di eventuali particelle ed un Mass Flow Meter per la misura della portata del biogas prodotto.

Come conseguenza il gas in ingresso al reattore era saturo di acqua. La composizione del biogas prima dell'ingresso al reattore, misurata con un analizzatore di processo, si è mantenuta ai valori già riportati al par. 1 di questo rapporto (CH₄ ≈ 64%, CO₂ ≈ 39%, H₂S ≈ 400 ppm, O₂ = 1±2%, H₂ = 600±1600 ppm).

La concentrazione dell'H₂S è stata misurata anche mediante fiale a viraggio chimico (nello specifico nitrato di argento), confermando i valori misurati con l'analizzatore di processo.

I test eseguiti non hanno confermato i risultati ottenuti a livello di laboratorio, ossia le capacità dei carboni RGM3 provati si sono mantenute molto più basse. La causa è evidentemente la presenza di umidità.

Le attese sono state deluse anche per il carbone AIRPEL ULTRA DS, sebbene sia adatto a lavorare in condizioni di gas umido. Ma come già riportato all'interno del report, l'umidità deve essere a valori ben definiti e controllati, cosa che non è stato possibile effettuare sull'impianto pilota.

Nei prossimi test verrà installato un sistema frigorifero acquisito allo scopo.

2.5.2 Catalizzatore V₂O₅

Analogamente a quanto eseguito con i carboni attivi, sono stati condotti dei test di rimozione dell'H₂S presente nel biogas reale sfruttando la reazione di ossidazione selettiva promossa in presenza di catalizzatori V₂O₅. Nello specifico i catalizzatori sono stati caricati nel reattore sotto forma di monolite (Figura 34) ed i test sono stati condotti cercando di replicare le condizioni del laboratorio [4].

Anche in questo caso la presenza di umidità nel gas non ha permesso di raggiungere i risultati attesi e la conversione dell' H_2S non ha mai raggiunto i valori $> 90\%$ ottenuti in laboratorio. I test saranno ripetuti una volta installato il sistema frigorifero.



Figura 34. Schema impianto prototipo per la rimozione dell' H_2S



Figura 35. Monolite con V_2O_5 per l'ossidazione selettiva dell' H_2S

3 Conclusioni

Le attività condotte nel corso dell'annualità hanno avuto come risultato principale la possibilità di dimostrare, sperimentalmente e su scala ridotta, la fattibilità del sistema proposto, che consente, partendo da un prodotto di scarto (come, ad esempio, i residui di una mensa) di arrivare a produrre biometano. In considerazione dell'utilizzo finale di tali tipi di impianti (piccoli e decentralizzati), le scelte di processo e tecnologiche sono state effettuate al fine di realizzare un circuito quanto più semplice possibile, sia nella gestione che nella manutenzione: processi a temperatura ambiente o comunque sempre intorno ai 100 °C, pressioni molto basse, materiali solidi come i carboni attivi non tossici o pericolosi per l'ambiente, etc.

Le attività proseguiranno con l'obiettivo di realizzare un prototipo completo, che includa, oltre tutte le fasi dal trattamento della biomassa (triturazione, macinazione, diluizione e carico e scarico dal bioreattore), e della produzione di biogas, già realizzate ed operative da più di un anno, anche il condizionamento dello stesso (eliminazione dei contaminanti ed abbattimento della CO₂).

4 Riferimenti bibliografici

- [1] S. Lai, F. Mani, M. Passaponti, P. Stoppioni "Studio dei processi chimico-fisici di upgrading del biogas a biometano con separazione di CO₂ mediante assorbimento con soluzioni amminiche in solvente organico" - Report RdS/2013/169
- [2] F. Barzagli, S. Lai, F. Mani, P. Stoppioni "Novel non-aqueous amine solvents for biogas upgrading" - [Energy and Fuels](#) **28**, Issue 8, 2014, 5252-5258
- [3] F. Mani, comunicazione privata
- [4] Vincenzo Palma, Daniela Barba "Studio dell'attività catalitica di catalizzatori a base di V₂O₅/CeO₂ per l'ossidazione parziale selettiva di H₂S in biogas a basse temperature" - Report RdS/PAR2013/236

ALLEGATO 1

Il programma dei 5 cicli di assorbimento/desorbimento

File: C:\TA\Data\SDT\Giuglia\Ammine\prog_p1.003 Run Date: 07-Jul-2014 09:46

Program: Universal V4.3A Run Number: 1

TA Instruments Thermal Analysis -- DSC-TGA Standard

Method Log:

- 1: Ramp 2.00°C/min to 36.00°C
- 2: Isothermal for 20.00 min
- 3: Mark end of cycle 1
- 4: Select Gas: 2
- 5: Isothermal for 30.00 min
- 6: Select Gas: 1
- 7: Isothermal for 5.00 min
- 8: Ramp 40.00°C/min to 90.00°C
- 9: Isothermal for 60.00 min
- 10: Air cool: On
- 11: Air cool: On
- 12: Jump to 36.00°C
- 13: Isothermal for 17.25 min
- 14: Air cool: Off
- 15: Isothermal for 12.75 min
- 16: Air cool: Off
- 17: Isothermal for 5.00 min
- 18: Mark end of cycle 2
- 19: Repeat segment 2
- 20: Isothermal for 20.00 min
- 21: Mark end of cycle 1
- 22: Select Gas: 2
- 23: Isothermal for 30.00 min
- 24: Select Gas: 1
- 25: Isothermal for 5.00 min
- 26: Ramp 40.00°C/min to 90.00°C
- 27: Isothermal for 60.00 min
- 28: Air cool: On
- 29: Air cool: On
- 30: Jump to 36.00°C
- 31: Isothermal for 17.08 min
- 32: Air cool: Off
- 33: Isothermal for 12.91 min
- 34: Air cool: Off
- 35: Isothermal for 5.00 min
- 36: Mark end of cycle 2
- 37: Repeat segment 20
- 38: Isothermal for 20.00 min
- 39: Mark end of cycle 1
- 40: Select Gas: 2
- 41: Isothermal for 30.00 min
- 42: Select Gas: 1
- 43: Isothermal for 5.00 min
- 44: Ramp 40.00°C/min to 90.00°C

45: Isothermal for 60.00 min
46: Air cool: On
47: Air cool: On
48: Jump to 36.00°C
49: Isothermal for 17.10 min
50: Air cool: Off
51: Isothermal for 12.90 min
52: Air cool: Off
53: Isothermal for 5.00 min
54: Mark end of cycle 2
55: Repeat segment 38
56: Isothermal for 20.00 min
57: Mark end of cycle 1
58: Select Gas: 2
59: Isothermal for 30.00 min
60: Select Gas: 1
61: Isothermal for 5.00 min
62: Ramp 40.00°C/min to 90.00°C
63: Isothermal for 60.00 min
64: Air cool: On
65: Air cool: On
66: Jump to 36.00°C
67: Isothermal for 16.60 min
68: Air cool: Off
69: Isothermal for 13.40 min
70: Air cool: Off
71: Isothermal for 5.00 min
72: Mark end of cycle 2
73: Repeat segment 56
74: Isothermal for 20.00 min
75: Mark end of cycle 1
76: Select Gas: 2
77: Isothermal for 30.00 min
78: Select Gas: 1
79: Isothermal for 5.00 min
80: Ramp 40.00°C/min to 90.00°C
81: Isothermal for 60.00 min
82: Air cool: On
83: Air cool: On
84: Jump to 36.00°C
85: Isothermal for 16.35 min
86: Air cool: Off
87: Isothermal for 13.64 min
88: Air cool: Off
89: Isothermal for 5.00 min
90: Mark end of cycle 2
91: Repeat segment 74
92: End of method