

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
FEDERICO II



Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E
IL TERRITORIO

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA
IDRAULICA, GEOTECNICA ED AMBIENTALE

TESI DI LAUREA

Test sperimentali su clean-up di biogas per celle a combustibile ad
alta temperatura

RELATORE

Chiar.mo Prof. ing. MASSIMILIANO FABBRICINO

Chiar.mo Prof. ing. FRANCESCO PIROZZI

CANDIDATO

Alessia Castelli

Matr.M67/008

CORRELATORE

Dott.ssa Elena Sisani

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

Premessa

Obiettivo del lavoro di tesi è stato quello di studiare l'applicabilità di taluni processi di adsorbimento per la rimozione dell'idrogeno solforato dal biogas in vista di un suo possibile utilizzo in celle a combustibile.

Le celle a combustibile, come è noto, sono dei dispositivi di conversione energetica che trasformano l'energia chimica, contenuta nel combustibile di alimentazione al sistema, direttamente in energia elettrica. In questo modo viene by-passato il processo di trasformazione tipico degli impianti di combustione tradizionali, che ha come passaggi intermedi la conversione in energia termica prima, e in energia meccanica poi, evitando dispersioni energetiche e garantendo al sistema efficienze elevate che raggiungono il 60%.

Il combustibile generalmente adoperato per il funzionamento di queste celle è l'idrogeno, il quale però non esiste in natura in forma pura, e deve essere prodotto a partire da miscele di idrocarburi, attraverso un processo che prende il nome di reforming.

Una prospettiva interessante sotto il profilo ambientale è rappresentata dalla possibilità di adoperare, per il reforming, il biogas prodotto dai processi di digestione anaerobica delle biomasse, il quale presenta una concentrazione di metano sufficientemente elevata, compresa tra il 50 e il 70 %, e durante la sua conversione energetica rilascia in atmosfera una quantità di CO₂ pari a quella assorbita dalla biomassa durante la sua crescita, non fornendo pertanto alcun contributo netto all'aumento del livello di CO₂ in atmosfera.

Allo stato attuale tuttavia l'impiego del biogas nelle celle a combustibile è fortemente limitato dalla presenza, nello stesso, di una serie di impurità che avvelenano i catalizzatori sia del reformer che della cella, entrambi a base di Nichel. Tali inquinanti variano, come tipologia e concentrazione, a seconda della biomassa di origine, e del processo utilizzato per la produzione di biogas, ma sono sostanzialmente formati da composti solforati (mercaptani, ma soprattutto H₂S), composti del cloro (HCl e alogenuri alchilici) e silossani (composti della Silice derivati in prevalenza dalla decomposizione di detergenti). Mentre gli effetti dei composti del cloro e dei silossani sono ancora poco chiari ed i limiti di tolleranza ancora dibattuti all'interno della comunità scientifica, per quanto riguarda l'H₂S, esiste un'estesa bibliografia che ha mostrato effetti estremamente dannosi sui catalizzatori a base di Nichel, anche a concentrazioni molto basse e con una scarsa reversibilità del fenomeno.

Per le celle a combustibile ad alta temperatura, in particolare, quali quelle ad ossidi solidi (SOFC) e a carbonati fusi (MCFC), i limiti di tollerabilità consigliati per H₂S ammontano rispettivamente a 1 ed a 0,5 ppm in volume: concentrazioni maggiori portano ad una progressiva disattivazione dei catalizzatori, con conseguente perdita di prestazioni e riduzione della vita utile del sistema.

In un biogas generico, invece, la presenza dei composti solforati, soprattutto di idrogeno solforato, risulta essere decisamente più elevata, dell'ordine dei 1000 mg/m³, dal momento che lo zolfo è il principale costituente delle proteine che compongono il substrato organico le quali, in ambiente anaerobico, vengono degradate con formazione di solfati, convertiti infine in S²⁻, HS⁻ e H₂S.

Risulta quindi inevitabile prevedere, a monte del reforming, una fase di desolforazione del flusso gassoso in grado di abbattere la concentrazione di H₂S a livelli inferiori ai limiti di tolleranza stabiliti.

La ricerca effettuata ha inteso investigare le potenzialità del processo di adsorbimento per giungere ad una desolforazione del biogas compatibile con gli usi dello stesso nelle celle a combustibile, andando ad indagare, in particolare, i materiali più idonei per lo svolgimento del processo, ed i parametri che maggiormente influenzano le prestazioni del desolforatore, in modo da agire su di essi in fase progettuale, al fine di avere un sistema che sia allo stesso tempo efficiente, compatto e affidabile.

Attività Sperimentale

L'attività sperimentale, avviata a valle di una accurata ricerca bibliografica, ha avuto come prima fase quella di messa a punto di un banco prova costituito da un reattore a letto fisso in quarzo, un sistema di alimentazione del gas, in grado di simulare miscele con diverse concentrazioni dei componenti, ed uno di analisi del gas, costituito da sensori elettrochimici operanti in continuo e da un gascromatografo dotato di detector FPD specifico per i composti solforati. La scelta del materiale del reattore è stata di natura operativa, in quanto il quarzo, essendo inerte allo zolfo, ha permesso di valutare le performance di adsorbimento del filtro senza che si svolgessero reazioni parassite che avrebbero inevitabilmente portato ad alterazioni delle prove. Per lo stesso motivo anche i raccordi, le valvole e le tubazioni sono state scelte, in parte in acciaio inossidabile trattato con Sulfinert, un inertizzante all'attacco dei composti solforati, ed in parte in Teflon.

La funzione del banco prova è quella di determinare la capacità di adsorbimento di alcuni materiali appositamente selezionati, al variare di condizioni operative quali la velocità spaziale e la matrice gassosa. Per fare questo è stato necessario monitorare la concentrazione di H₂S nel gas in uscita dal reattore, in modo tale da costruire, per ogni prova, la curva di rottura (breakthrough) del filtro. Il punto di rottura è stato assunto pari ad 1 ppm, facendo riferimento al limite tollerato dalle celle ad ossidi solidi. Al punto di breakthrough corrisponde un certo tempo (t_1), dal cui valore è stata poi calcolata la capacità di adsorbimento (C_{ads}) come:

$$C_{ads} = \frac{Q \cdot PM \cdot 1000 \cdot [C_0 \cdot t_1 - (t_1 - t_0) \cdot 0,5]}{22,41 \cdot m \cdot 10^6}$$

con:

Q : portata volumetrica [nl/h];

C₀ : concentrazione di H₂S in ingresso al reattore [ppm];

PM : peso molecolare di H₂S [g/mol]

t₀ : tempo massimo in corrispondenza del quale la concentrazione in uscita permane uguale a zero [h];

t₁ : tempo in corrispondenza del quale la concentrazione in uscita è pari ad 1 ppm [h];

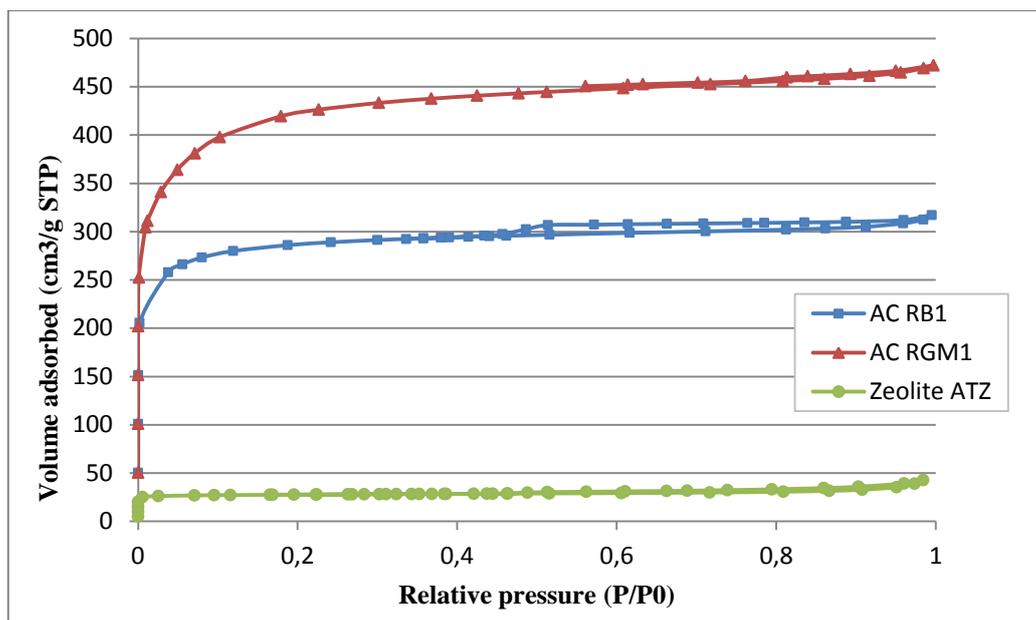
m : massa di materiale adsorbente [g];

22,41: volume molare in condizioni normali [$T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 1\text{ atm}$];

10^6 : fattore di conversione da ppm a concentrazione molare.

Tale formula è stata ottenuta per approssimazione dell'intergrale della curva di breakthrough, tra il tempo $t = 0$ e il tempo di rottura $t = t_1$.

Come adsorbenti sono stati utilizzati materiali porosi commercialmente disponibili, quali carboni attivi vergini e trattati, zeoliti naturali, allumina attivata e sepiolite. Per alcuni di essi sono state effettuate prove di adsorbimento e desorbimento di azoto a 77 K secondo il metodo BET, per determinare la superficie specifica ed il volume dei micropori, al fine di valutare l'eventuale correlazione tra questi parametri e la capacità di adsorbimento.



Risultati

L'indagine sperimentale è stata articolata in tre fasi: una prima parte ha riguardato lo screening dei materiali, così da poter determinare il materiale più performante tra quelli selezionati, e con quello proseguire la sperimentazione investigando gli altri parametri previsti nella campagna prove, cioè velocità spaziale e matrice di gas.

La scelta progettuale che ha contraddistinto ogni prova è stata il mantenimento di un rapporto tra l'altezza del filtro e il diametro del reattore (h/d) fisso e pari a 0,32, che ha comportato l'utilizzo di masse diverse al variare dei materiali. È stata considerata una concentrazione in ingresso pari a 200 ppm, compatibile con quella di una miscela di biogas, e una temperatura pari a 30 °C, prossima a quella ambiente.

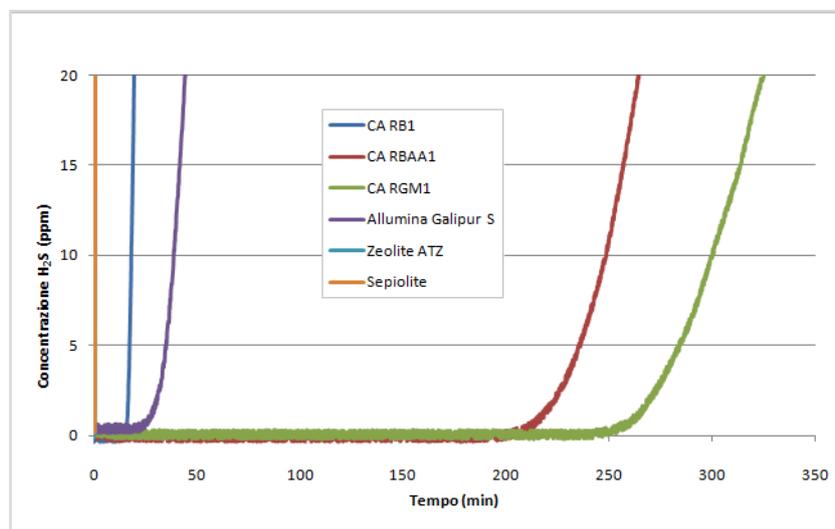
Per la fase di screening la velocità spaziale utilizzata è stata di 10000 h⁻¹, mentre la matrice è stata di solo N₂ per valutare l'effetto del solo H₂S sull'adsorbimento.

Temperatura	30	°C
h/d	0,32	
Altezza filtro	0,58	cm
Volume	1,47	cm ³
Velocità spaziale	10000	h ⁻¹
Portata	14,6	nl/h
Matrice	N ₂	
Concentrazione H₂S	200	ppm

I materiali testati sono stati:

Materiale adsorbente	Densità (g/dm³)	Massa (g)
Carbone Attivo RB1	480	0,70
Carbone Attivo RBAA1	530	0,78
Carbone Attivo RGM1	485	0,71
zeolite ATZ	875	1,28
Allumina attivata Galipur S	850	1,25
Sepiolite	630	0,92

I risultati della fase di screening sono riportati in Figura.



Come già da sperimentazioni precedenti, il **CA RGM1** si è rivelato il materiale più performante, seguito dal **CA RBAA1** che pure ha mostrato buone prestazioni: il trattamento (rispettivamente Cu -Cr e K-OH) ha quindi un'influenza importante sull'adsorbimento dell'H₂S. L'allumina trattata con permanganato di potassio presenta prestazioni migliori rispetto al **CA RB1** che è un carbone vergine. La zeolite naturale e la Sepiolite invece non adsorbono H₂S.

Risultato il carbone attivo RGM1 il materiale con le migliori prestazioni, si è proseguita la seconda fase della sperimentazione solo su quest'ultimo, stavolta variando la velocità spaziale v_s .

La velocità spaziale è l'inverso del tempo di contatto τ , corrispondente al tempo medio di permanenza dei reagenti all'interno del reattore. Quest'ultimo è dato dal rapporto tra il volume del letto filtrante (V_{filtro}) e la portata volumetrica del gas di alimentazione (Q_{gas}), di conseguenza la velocità spaziale v_s è pari a:

$$v_s = \frac{Q_{gas}}{V_{filtro}}$$

v_s : velocità spaziale

Q_{gas} : portata volumetrica di gas flussata

V_{filtro} : volume del letto filtrante.

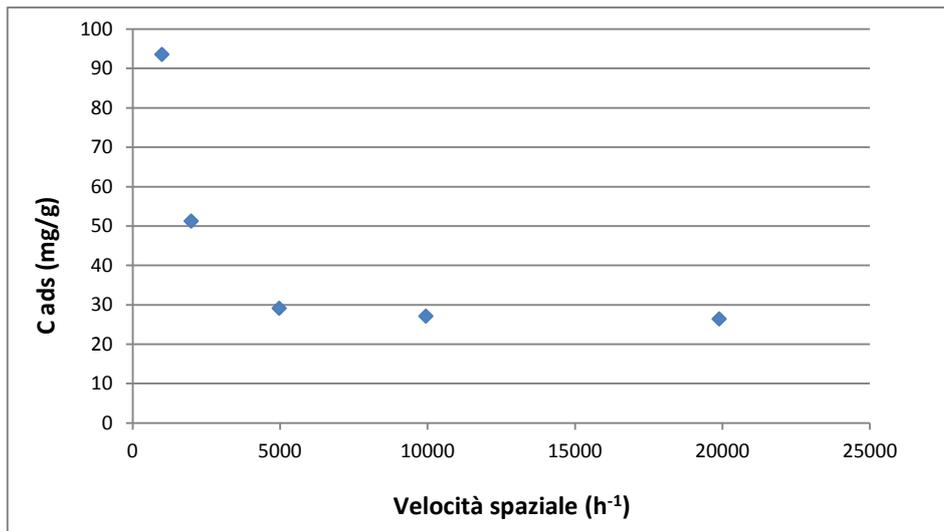
Le condizioni operative mantenute costanti sono state:

Materiale	CA RGM1	
Densità	485	g/dm ³
Massa	0,71	G
Volume	1,47	cm ³
Altezza filtro	0,58	cm
h/d	0,32	
Temperatura	30	°C
Matrice	N ₂	
Concentrazione H₂S	200	ppm

Mentre le velocità spaziali investigate sono state le seguenti:

Prova n°	Velocità spaziale (h⁻¹)	C_{ads}(mg/g)
A08	20000	26,458
A05	10000	27,15
A09	5000	29,155
A10	2000	51,290
A11	1000	93,606

I risultati del secondo gruppo di prove sono riportati in Figura.



Come si può notare, la capacità di adsorbimento diminuisce all'aumentare della velocità spaziale, tendendo asintoticamente ad un valore C_{ads} minimo, caratteristico del materiale. Il tempo di contatto influisce quindi sulle performance del filtro, ma solo per alti valori dello stesso, ovvero per bassi valori di velocità spaziale.

L'aver condotto tutte le prove preventive in una miscela di N_2 ha permesso di determinare la capacità di adsorbimento specifica dell' H_2S così da poter confrontare i risultati ottenuti con quelli presenti in letteratura, e con i dati presenti sulle schede tecniche.

Poiché tuttavia lo scopo della ricerca è stato quello di studiare il processo di clean-up applicato al biogas, il passo successivo è stato quindi quello di variare la matrice di gas. In particolare, variando le matrici, si è cercato di simulare un biogas e un gas naturale. Inoltre, poiché la CO_2 è un gas acido e teoricamente potrebbe entrare in competizione con l' H_2S nell'adsorbimento, per meglio valutare, laddove esistesse, il meccanismo competitivo, è stata considerata anche una matrice di solo CO_2 .

In sintesi le matrici investigate sono state le seguenti:

- 1) N_2
- 2) CH_4
- 3) CO_2
- 4) CO_2 (30%) + CH_4 (70%)

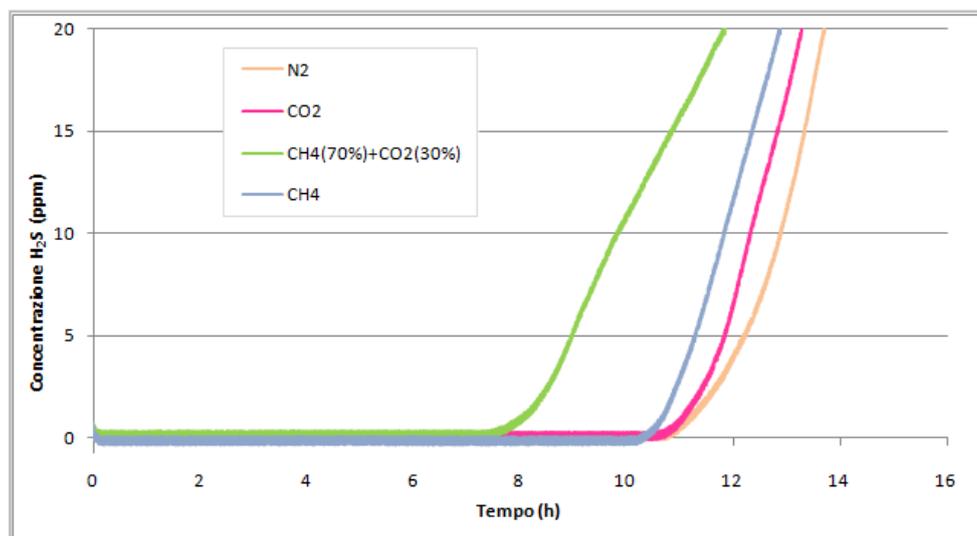
Tutti gli altri parametri sono stati mantenuti costanti, come indicato in Tabella:

Materiale	CA RGM1	
Densità	485	g/dm ³
Massa	0,71	g
Volume	1,46	cm ³
diametro filtro	1,8	cm
altezza filtro	0,58	cm
h/d	0,32	
Velocità Spaziale	10000	h ⁻¹
Portata	14,6	nl/h
Concentrazione H₂S	100	ppm
Temperatura	30°C	°C

Per un confronto rigoroso si riportano i valori di C_{ads} e del tempo di breakthrough (t_1) al variare delle matrici analizzate:

Prova n°	Matrice gas	t_0 (h)	t_1 (h)	C_{ads}
A16	N ₂	10,891	11,144	34,688
A15	CO ₂	10,810	11,000	34,240
A12	CH ₄	10,310	10,638	33,111
A17	CH ₄ (70%)+CO ₂ (30%)	7,725	7,994	24,881

Le curve di breakthrough sono anche riportate in Figura per un confronto piu' immediato.



Si osserva che la presenza di sola CO₂ nella matrice non determina sostanziali variazioni nella curva di breakthrough, soprattutto nel range di nostro interesse, ovvero nell'intorno di 1 ppm. Nel caso invece di matrice costituita da solo CH₄, ovvero nel caso di miscela simulante un gas naturale, il breakthrough si

verifica in tempi inferiori e quindi la capacità di adsorbimento del carbone risulta minore di circa il 5 % rispetto alla matrice di gas inerte.

Tale effetto negativo viene potenziato nel caso di co-presenza di CH₄ e CO₂ nella matrice, cioè nel caso che simula un biogas; la differenza in termini di capacità di adsorbimento rispetto alla matrice di solo inerte è significativa ed è di circa il 30%. La curva di rottura presenta inoltre, in questo caso, una pendenza inferiore rispetto alle curve precedenti: questo ci porta a ipotizzare che, sebbene la rottura si verifichi in tempi minori, la saturazione avverrà in tempi successivi.

Conclusioni e sperimentazioni future

Dal lavoro effettuato è possibile trarre le seguenti conclusioni:

- il trattamento superficiale influisce sulla capacità di adsorbimento dei materiali scelti per il trattamento. I materiali più performanti sono stati infatti i carboni attivi trattati, rispettivamente con Cu-Cr e KOH e l'allumina attivata trattata con KMnO₄;
- la velocità spaziale gioca un ruolo importante ai fini dell'adsorbimento e risulta quindi un dato importante per il dimensionamento del filtro. La presenza dell'asintoto orizzontale nella curva $C_{ads}-v_s$ permette di individuare un valore v_s^* oltre il quale la C_{ads} rimane più o meno costante all'aumentare della velocità spaziale. Per valori inferiori a v_s^* invece, la capacità di adsorbimento specifica aumenta e si avrebbero quindi due tendenze opposte: da una parte la necessità di avere volumi maggiori a causa delle più basse velocità spaziali, dall'altra la possibilità di avere una minore massa di carbone attivo perché, in quelle condizioni, esso risulta più performante. In questa situazione la valutazione va quindi fatta caso per caso;
- la matrice di solo N₂ può essere considerata come un caso ideale, a cui corrisponde una capacità di adsorbimento massima, mentre nei casi simulanti condizioni reali, occorre valutare attentamente sia il tipo di gas presenti che le concentrazioni in gioco, per non rischiare di sovrastimare le prestazioni del filtro.

Nell'ottica di una sperimentazione successiva, nello studio dell'influenza della velocità spaziale si potranno testare velocità pari a 500, 15000, 25000 h⁻¹ ed eventualmente superiori, e si potrà proseguire la sperimentazione indagando ulteriori miscele con percentuali diverse di CH₄ e CO₂, effettuando eventualmente le stesse a velocità spaziali inferiori, per valutare l'effetto della cinetica nel co-adsorbimento di CO₂ e H₂S, dal momento che, qualora la cinetica di adsorbimento della CO₂ fosse inferiore a quella dell'H₂S, l'effetto della presenza della CO₂ si risentirebbe in corrispondenza di tempi di contatto maggiori, ovvero velocità spaziali minori.