

Fig 3.7 Curve di breakthrough dei due campioni di carbone AC5

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

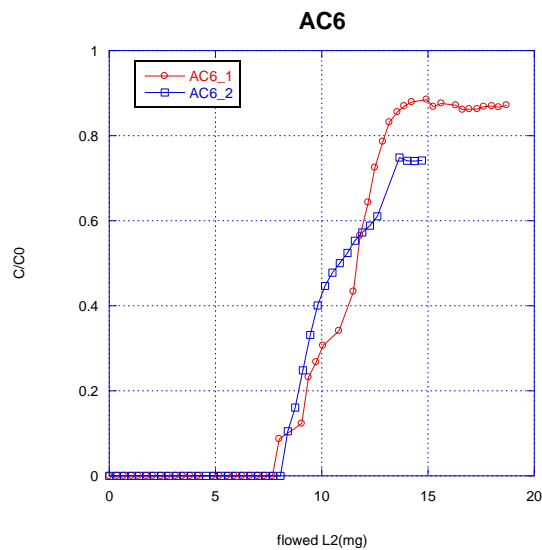


Fig. 3-8 - Curve di breakthrough dei due campioni di carbone AC6

I carboni AC3 non impregnati, le cui curve di breakthrough sono mostrate in Fig 3.9 (AC3_1) e Fig 3.10 (AC3_2), hanno mostrato una buona capacità adsorbente, intorno a 110 mg/g. Ovviamente, poiché la quantità di carbone del campione AC3_1 è doppia rispetto al AC3_2 risulta doppia la quantità di L2 adsorbita.

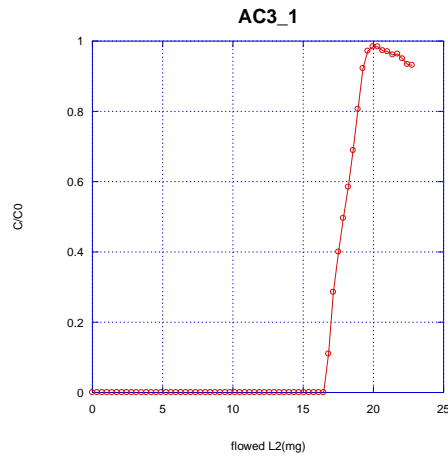


Fig 3.9 - Curva di breakthrough del campione AC3_1 non impregnato

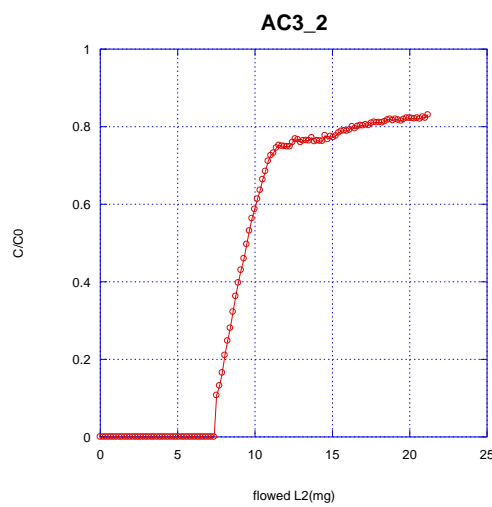


Fig 3.10 - Curva di breakthrough del campione AC3_2 non impregnato

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

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

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

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

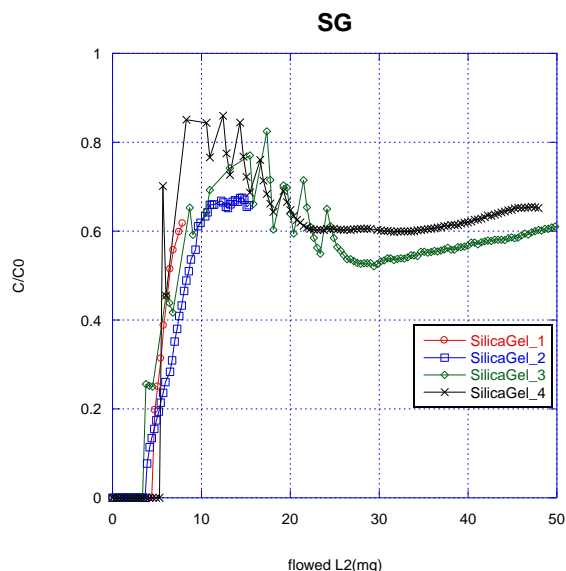


Fig 3.11 Curve di breakthrough dei campioni SG

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

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

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

3.5 CONCLUSIONI ED ATTIVITÀ FUTURE SUI SILOXANI

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4. PROGETTAZIONE PROTOTIPO DA BANCO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

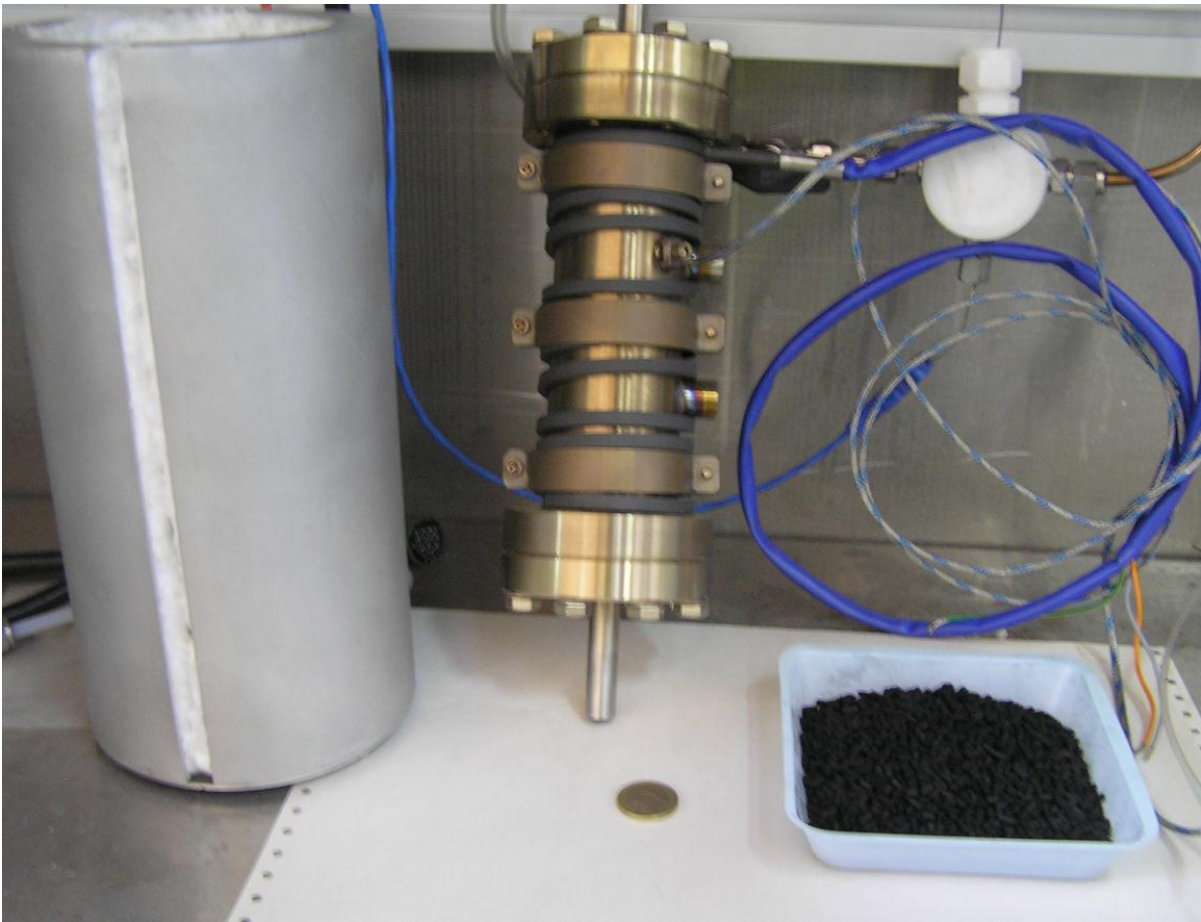


Fig. 2 – Prototipo scala banco per sistema di clean-up