

**ENEA**

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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## **RICERCA SISTEMA ELETTRICO**

---

### **Stato di avanzamento delle attività DICMA**

**M. De Falco, L. Marrelli, G. Monteleone, A. Giannini, R. Oronzio, V. Cigolotti**





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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA SISTEMA ELETTRICO

### Stato di avanzamento delle attività DICMA

*M. De Falco, L. Marrelli, G. Monteleone, A. Giannini, R. Oronzio, V. Cigolotti*



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

## STATO DI AVANZAMENTO DELLE ATTIVITÀ DICMA

M. De Falco, L. Marrelli (Dipartimento di Ingegneria chimica, materiali e ambiente dell'Università di Roma La Sapienza)

G. Monteleone, A. Giannini, R. Oronzio, V. Cigolotti (ENEA)

Marzo 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA



Il presente documento riporta le attività tecniche svolte dal Dipartimento di Ingegneria Chimica, Materiali e Ambiente (DICMA) nell'ambito del Tema di ricerca 5.2.5.11 "Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative", progetto conseguente ad un Accordo di Programma tra ENEA e Ministero dello Sviluppo Economico. Il documento si riferisce alle attività affidate alla supervisione del **prof. Luigi Marrelli**.

Si ricorda che le attività di ricerca che ENEA ha affidato al DICMA sotto la supervisione del prof. Marrelli sono attività della **linea A** del progetto, e in dettaglio:

**A.1** - Progettazione e realizzazione di una postazione di prova per sistema cogenerativo con cella ad elettrolita polimerico. Lo schema generale di lavoro del primo anno è:

- a. Progettare e dimensionare la stazione di prova del sistema cogenerativo;
- b. Elaborare le specifiche per l'acquisto di apparecchiature, strumentazioni e sistema di elaborazione dati;
- c. Acquisire apparecchiature, strumentazioni e sistema di acquisizione dati;
- d. Realizzare la postazione di prova.

**A.2** – Miglioramento dei sistemi di fuel processing mediante caratterizzazione di diversi catalizzatori. Il DICMA è responsabile dell'attività di sviluppo di modelli matematici di reattori in funzione di dati cinetici.

**A.3** – Supporto allo studio e messa a punto di sistemi di clean-up del biogas. Il contributo richiesto a DICMA riguarda il supporto allo studio e alla messa a punto di sistemi di clean-up del biogas di tipo chimico-fisico.

Di seguito è riportato il dettaglio delle attività tecniche svolte dal DICMA.



## **A.1 - Progettazione e realizzazione di una postazione di prova per sistema cogenerativo con cella ad elettrolita polimerico**

La cella a combustibile da testare è la ORION 5 di Exergy Fuel Cells Technology.

La cella ha come alimentazione una corrente di metano, la quale viene convertita in gas di sintesi mediante un reformer ad alta temperatura. Il reformer è scaldato con una parte della corrente di alimentazione, che viene bruciata in appositi bruciatori. Il monossido di carbonio contenuto nel syngas prodotto viene successivamente convertito il CO<sub>2</sub> grazie all'applicazione di due reattori di water-gas shift (ad alta e bassa temperatura). Le ultime tracce di CO vengono infine rimosse con due reattori di metanazione: è infatti noto che la corrente che dovrà alimentare la cella a combustibile ad elettrolita polimerico (PEM) non dovrà contenere più di qualche ppm di CO al fine di evitare l'avvelenamento della membrana assemblata nella cella.

La corrente finale prodotta dalla serie di reattori sopra descritta sarà composta da idrogeno e CO<sub>2</sub> e dal metano e vapore che non hanno reagito. Tale corrente viene convertita in energia elettrica mediante la cella a combustibile PEM. Il calore residuo derivante dal processo di conversione in energia elettrica produce acqua calda a 50°C circa.

Exergy Fuel Cells Technology ha messo a disposizione una scheda tecnica riportante alcune caratteristiche e performance dell'unità di cogenerazione:

- Potenza elettrica nominale: 4.8 kW<sub>e</sub>
- Potenza termica nominale: 7 kW<sub>th</sub> @ 50°C
- Efficienza in energia elettrica: >30% LHV
- Efficienza totale: 70% LHV
- Sistema completamente automatico
- Sistema di acquisizione dati interno al dispositivo, in grado di fornire in continuo le seguenti informazioni:
  - Temperatura di ingresso ed uscita dell'acqua;
  - Corrente e tensione dello stack;
  - Potenza;
  - Energia elettrica fornita (kWh);
  - Condizioni operative.

Scopo dell'attività è la realizzazione di una stazione di prova in grado di monitorare il comportamento del cogeneratore.



In primo luogo, il gruppo di ricerca, formato dall'ing. Maurizio Granati di ENEA, dall'ing. Marcello De Falco e dal prof. Luigi Marrelli del DICMA, hanno effettuato una approfondita analisi della letteratura scientifica, ricercando le precedenti esperienze nella progettazione di sistemi di testing di impianti cogenerativi. Di seguito sono riportate alcune tra le pubblicazioni più interessanti agli scopi dell'attività:

1. M.F. Torchi et al., "Experimental analysis of the CHP performance of a PEMFC stack by a 2<sup>4</sup> factorial design", Journal of Power Sources 149 (2005) 33-43;
2. C. Wallmark , P. Alvfors, "Design of stationary PEFC system configurations to meet heat and power demands", Journal of Power Sources 106 (2002) 83-92;
3. G. Gigliucci, et al., "Demonstration of a residential CHP system based on PEM fuel cells", Journal of Power Sources 131 (2004) 62-68;
4. J. Scholta et al., "Development and performance of a 10 kW PEMFC stack", Journal of Power Sources 127 (2004) 206-212;
5. M. W. Davis, "Proposed testing methodology and laboratory facilities for evaluating residential fuel cell systems", NIST January 2002, NISTIR 6848.

La lettura e l'analisi delle pubblicazioni nel settore di interesse ha consentito di stabilire una strategia per la definizione del sistema di misura e di redigere una lista di parametri da rilevare per la caratterizzazione di impianto. Tale lista è riportata nella seguente tabella.

<b>PRODUZIONE ELETTRICA</b>	Intensità di corrente
	Tensione totale
	Potenza elettrica totale prodotta
	Energia prodotta
<b>PRODUZIONE TERMICA</b>	Portata acqua per cogenerazione
	Temperatura di ingresso
	Temperatura di uscita
<b>CONSUMI</b>	Portata di gas naturale al processo e al bruciatore
	Consumo di acqua per il processo
	Ossido di azoto
<b>EMISSIONI INQUINANTI</b>	Monossido di carbonio
	Particolato



Si può osservare che parte dei dati che verranno rilevati dalla postazione di prova sono forniti anche dal sistema di acquisizione dati interno al generatore. In tal caso, il sistema che verrà realizzato servirà a confermare il corretto funzionamento dei sensori interni. Di seguito è riportata uno schema strumentato della sezione di prova da realizzare, con gli strumenti di misura da installare e i range dei parametri operativi principali.

Si osserva che devono essere selezionati ed acquistati i seguenti strumenti di misura:

1. **1 MASS FLOW METER (FIQ-1)** per la misura del metano in ingresso al sistema (range 0 – 3 Nm<sup>3</sup>/h). Ovviamente questa misura è di fondamentale importanza in quanto rappresenta i consumi del sistema. Il mass flow meter deve inviare un segnale analogico (4-20 mA). Poi il sistema di controllo, oltre alla misura dinamica del flusso di massa, integrerà il valore in input nel tempo in modo tale da avere il consumo complessivo di metano.
2. **3 FLUSSOMETRI**, per la misura del flusso delle 3 correnti d'acqua del sistema:
  - a. **FI-2**: acqua reagente entrante nel reattore (0-5 kg/h);
  - b. **FI-3**: acqua di raffreddamento della cella (0-2000 kg/h);
  - c. **FI-4**: acqua di cogenerazione entrante nello scambiatore di calore (0-500 kg/h).

Tutti gli strumenti devono avere un output analogico 4-20 mA.

3. **4 TERMOCOPPIE**, per le seguenti misure:
  - a. **TI-1, TI-2**: temperatura di ingresso e di uscita dallo scambiatore di calore della portata di acqua di raffreddamento della cella;
  - b. **TI-3, TI-4**: temperatura di ingresso e di uscita dallo scambiatore di calore della portata di acqua di cogenerazione.

Il range di misura, essendo acqua a pressione ambiente, è 0-100°C

4. **1 WATTMETRO (WI-1)**, per la misura dell'output elettrico del cogeneratore.
5. **1 MISURATORE DI CONCENTRAZIONE DEI FUMI**, per misurare gli inquinanti emessi in uscita dal dispositivo.

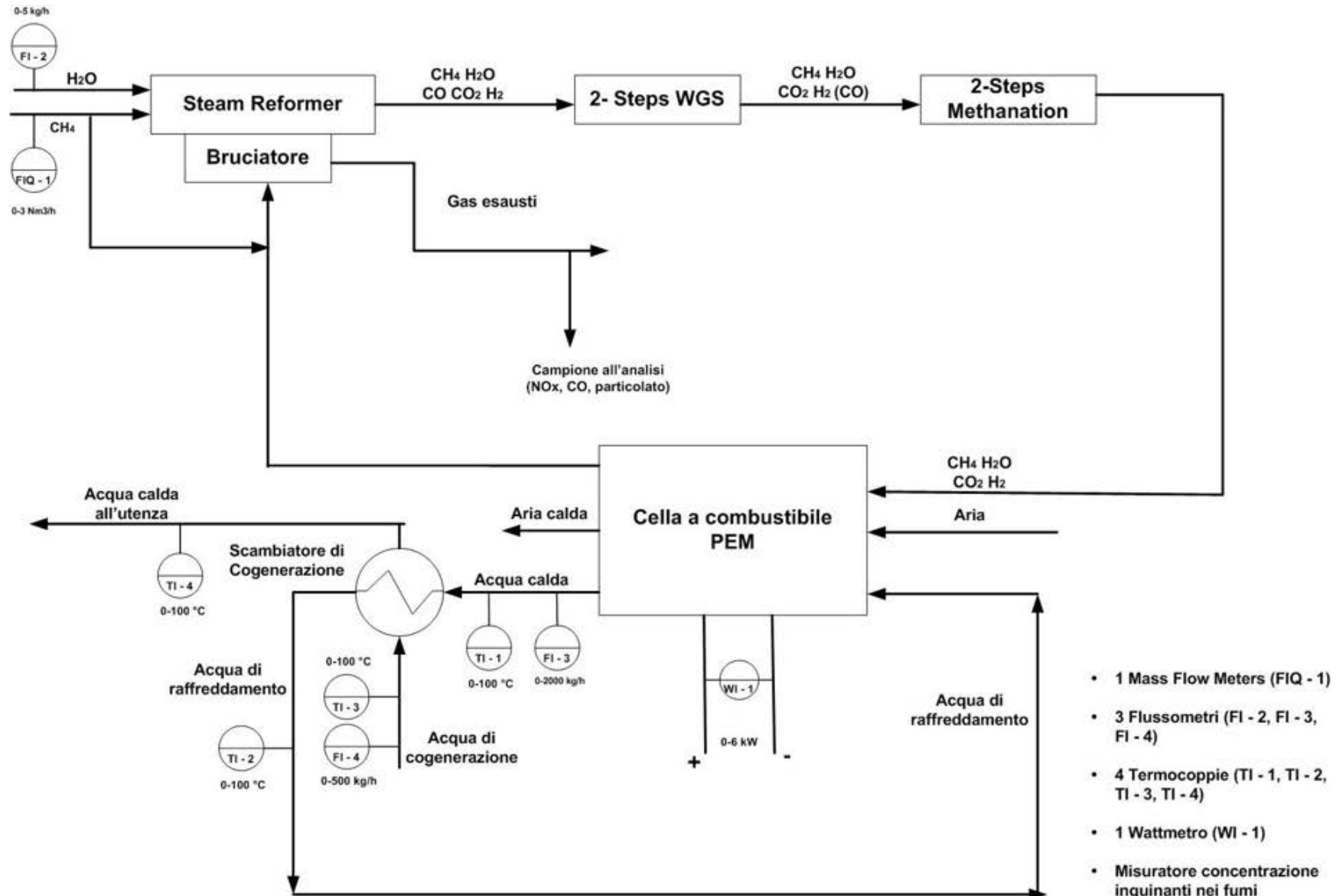
Con questo sistema di misura si potrà:

- Monitorare il consumo del sistema.
- Valutare gli output elettrici (wattmetro) e termici (portata di acqua di cogenerazione e variazione di temperatura tra l'ingresso e l'uscita dello scambiatore).
- Dal rapporto tra gli output e il consumo si potrà definire l'efficienza elettrica, termica e totale del dispositivo.



- Valutare il consumo di acqua del sistema, sia come acqua reagente che come acqua di cogenerazione.
- Valutare le emissioni di inquinanti del sistema.







Compito dell'unità di ricerca è anche dimensionare ed acquistare lo scambiatore di calore per la produzione di acqua calda da inviare all'utenza (acqua di cogenerazione). I dati di progetto dello scambiatore sono elencati di seguito:

- Portata primario (acqua di raffreddamento cella) = 1000 lt/h
- Temperatura di ingresso primario = 50°C
- Delta T primario = 6°C (potenza termica dissipata pari a 7 kW)
- Portata secondario = 250 lt/h
- Temperatura ingresso secondario = 15°C
- Temperatura di uscita secondario = 40°C

Il DICMA ha condotto una approfondita ricerca di mercato riguardante gli strumenti di misura di interesse per l'apparato sperimentale da realizzare. Di seguito si riportano i dati tecnici delle apparecchiature più interessanti, le apparecchiature selezionate e i criteri che hanno definito la scelta finale.

### ***Mass flow meter (FIQ-1)***

#### **1 - AALBORG, Serie GFM**

La serie GFM della AALBORG è adatta alla misura di portate di aria e gas. Disponibili in alluminio o acciaio inox, con o senza indicatore in unità ingegneristica o percentuale.

La costruzione prevede anche la fornitura di un display a cristalli liquidi orientabile di 90°. Collegato al trasduttore mediante un cavetto con connettore standard, quindi facilmente rimovibile per installazione remota. Per applicazioni OEM sono anche disponibili versioni senza display. I misuratori GFM sono disponibili per portate da 10 SCCM fino a 1000 LPM di azoto. Le connessioni sono da 1/4", 3/8", 1/2" e 3/4" FNPT.

Il flusso misurato viene diviso in due correnti di flusso laminare. Il primo passa attraverso il condotto principale e il secondo attraverso il bypass a capillare. Ambedue i condotti sono disegnati per assicurare flusso laminare quindi il rapporto delle portate è costante. Due avvolgimenti di precisione sul sensore vengono scaldati e in presenza di flusso, questo asporta calore da un avvolgimento all'altro. Il delta T che ne risulta è proporzionale alla variazione di resistenza dell'avvolgimento stesso. Un ponte di Wheatstone viene utilizzato per monitorare il gradiente di temperatura che è direttamente proporzionale alla portata istantanea. I segnali in uscita 0-5 Vcc e 4-20 mA



sono proporzionali alla portata massica del gas. Entro certi limiti le portate non sono influenzate da variazioni di pressione e temperatura.



Specifiche tecniche:

- Precisione:  $\pm 1.5\%$  f.s. compreso linearità, per temperature comprese tra 15 e 25° C e pressioni da 0.4 a 4.1 bar.
  - Ripetibilità:  $\pm 0.5\%$  f.s.
  - Tempo di risposta: generalmente 2 secondi fino al 2% del valore di portata reale, nel campo di portata dal 25 al 100%.
  - Coeff. di temperatura: 0.15% f.s. / °C.
- Coeff. di pressione: 0.01% f.s. / 0.07 bar.
  - Max DP: fino a 10 sl/min 2.5 cm; H<sub>2</sub>O; 15 sl/min 10 cmH<sub>2</sub>O.
  - Temperatura ambiente e gas: 0 – 50°C.
  - Uscite: 0-5 Vcc 1000 Ohm min impedenza. 4-20 mA 50-250 Ohm resistenza del loop.
  - Alimentazione: 12 Vcc 200 mA - 24 Vcc opzionale.
  - Costante di tempo: 800 ms.
  - Pressione gas: 34 .5 bar massimo - 1.4 bar ottimale.
  - Parti bagnate: alluminio: alluminio anodizzato, AISI 316, ottone e guarnizioni in Viton; acciaio inox: AISI 316 eguarnizioni in Viton, opzionali guarnizioni in Neoprene e Kalrez

## 2 - DWYER, Serie GFM

La seguente tabella riporta i vari modelli disponibili, sia per i controllori di portata che per i semplici misuratori.

Il modello GFM-2133 è il modello adatto all'applicazione di interesse.



Flow Range	Controllers		Meters	
	Aluminum	SS	Aluminum	SS
0-10 sccm	GFC-1101*	GFC-2101*	GFM-1101*	GFM-2101*
0-20 sccm	GFC-1102*	GFC-2102*	GFM-1102*	GFM-2102*
0-50 sccm	GFC-1103*	GFC-2103*	GFM-1103*	GFM-2103*
0-100 sccm	GFC-1104*	GFC-2104*	GFM-1104*	GFM-2104*
0-200 sccm	GFC-1105*	GFC-2105*	GFM-1105*	GFM-2105*
0-500 sccm	GFC-1106*	GFC-2106*	GFM-1106*	GFM-2106*
0-1 L/min	GFC-1107*	GFC-2107*	GFM-1107*	GFM-2107*
0-2 L/min	GFC-1108*	GFC-2108*	GFM-1108*	GFM-2108*
0-5 L/min	GFC-1109*	GFC-2109*	GFM-1109*	GFM-2109*
0-15 L/min	GFC-1111*	GFC-2111*	GFM-1111*	GFM-2111*
0-30 L/min	GFC-1131*	GFC-2131*	GFM-1131*	GFM-2131*
0-50 L/min	GFC-1133*	GFC-2133*	GFM-1133*	GFM-2133*
0-100 L/min	GFC-1142*	GFC-2142*	GFM-1142*	GFM-2142*
0-200 L/min	GFC-1143*	GFC-2143*	GFM-1143*	GFM-2143*
0-500 L/min	GFC-1144*	GFC-2144*	GFM-1144*	GFM-2144*
0-1000 L/min	GFC-1145*	GFC-2145*	GFM-1145*	GFM-2145*

\*Specified flow ranges are for an equivalent flow of nitrogen at 70°F (21°C) @ 760 mm Hg.



bar

- Ripetibilità:  $\pm 0.5\%$  f.s.
- Tempo di risposta: 2 secondi fino al 2% del valore di portata reale.
- Uscite: 0-5 Vcc, 4-20 mA

Specifiche tecniche:

- Strumento per gas compatibili con le parti bagnate
- Parti bagnate: GFC/GFM-1XXX – alluminio anodizzato, 316 SS, ottone, Viton® O-ring; GFC/GFM-2XXX – 316 SS, Viton® O-ring
- Precisione:  $\pm 1.5\%$  f.s. compreso linearità, per temperature comprese tra 5 e 25° C e pressioni da 0.35 a 4



- Massima dimensione del articolato: 5 micron
- Temperatura limite: 0-50°C
- Alimentazione: 12 Vcc
- Pressione limite: 34.5 bar

### 3 - BRONKHORST, LOW DP EL-FLOW SELECT

Il modello adatto è il F103E-AGD-55-V.

Specifiche tecniche:

- Fluido: CH<sub>4</sub>
- Pressione ingresso: 15...30 mbarg
- Pressione massima: 10 bar
- Temperatura: 20° C
- Portata: 0,06...3 Nm<sup>3</sup>/h
- Segnale uscita: 4...20 mA + RS-232
- Alimentazione: 15...24 Vcc
- Grado di protezione: IP 40
- Precisione e linearità: <1% f.s.
- Ripetibilità: +-0.2% v.l.
- Guarnizioni: Viton
- Parti a contatto: AISI 316
- Conessioni: 1/2" a compressione



#### Apparecchiatura selezionata e motivazioni

Il mass flow meter selezionato è il **LOW DP-Flow della Bronkhorst**, nonostante il costo elevato rispetto agli altri due strumenti (2.444 € contro 1.202 € per lo strumento della Dwyer e i 771 € dell'Aalborg).

Le ragioni che hanno portato a questa scelta sono:



1. la maggior precisione dello strumento. Considerando che la misura del metano consumato è uno, se non il, valore più importante da misurare, la precisione nella misura è stata considerata prioritaria.
2. la garanzia fornita da una casa come la Bronkhorst, leader nel settore. Sia ENEA che il DICMA hanno già avuto occasione di usare misuratori di portata di questa azienda, con risultati molto soddisfacenti.

## **Flussometri (FI-2, FI-3, FI-4)**

### **1 - DWYER, Serie HFT**

Di interesse al progetto sono i modelli HFT-2315 (scala 3.8 – 55 L/min, adatto quindi alla misurazione della portata di acqua di raffreddamento della cella) e HFT-2205 (1-19 L/min, per l'acqua di cogenerazione).

Si riportano alcune specifiche tecniche:

- Parti umide: alluminio, ottone o SS 304
- Guarnizioni: Buna-N o Viton®
- Precisione:  $\pm 4\%$  FS per l'intero range di misura,  $\pm 2.5\%$  per il terzo centrale del range di misura
- Ripetibilità:  $\pm 1\%$  in tutto il range
- Tempo di risposta:  $< 100$  msec
- Segnale in uscita: 4-20 mA; 0-5 V; 1-5 V.
- Limite di temperatura: 240°F (116°C).
- Alimentazione: 12-35 VDC.

### **2 - DWYER, Serie TFM-LP**



Flussometro adatto alla misura del flusso dell'acqua di reazione (0.1-2 L/min).

Specifiche tecniche:

- Parti bagnate: 316 SS, acetal, sapphire, glass, epoxy, and fluoroelastomer.
- Precisione:  $\pm 1\%$  sull'intera scala.



- Linearità:  $\pm 1\%$  sull'intera scala.
- Ripetibilità:  $\pm 0.2\%$  sull'intera scala.
- Limite di temperatura: 41 a 131°F (5 a 55°C)
- Sensibilità:  $\pm 0.2\%$  sull'intera scala per °C.
- Pressione limite: 500 psig (34.5 bar).
- Alimentazione: 11.5 a 15 VDC.
- Consumo: 35 mA @ 12 VDC.

### 3 - BARKSDALE, Serie UQS 7

Adatto per l'acqua di raffreddamento cella e l'acqua di cogenerazione.

Specifiche tecniche:

- Fluido: H<sub>2</sub>O o simili
- Temperatura: max. 130°C
- Pressione: max 25 bar
- Campo di misura: 0,1...25 l/min - Q<sub>max</sub> = 50 l/min oppure 0,04...20 l/min
- Conessioni: filettate 3/4" GAS-M
- Parti umide: ottone
- Accuratezza: +/-2,5% V.l. ripetibilità 0,1% f.s.
- Segnale uscita: 4-20 mA
- Alimentazione: 15...32 VDC



### 4 - YOKOGAWA, RAKD

Il modello RAKD41-G6SS-41NNN-E80424 è adatto alla misura dell'acqua di reazione.

Specifiche tecniche:

- Fluido: H<sub>2</sub>O





- Temperatura: 20°C
- Pressione: 1 Bar a
- Campo di misura: 1-10 l/h
- Conessioni: 1/4" GAS F
- Parti umide: AISI 316Ti
- Accuratezza: CLASSE 4
- Segnale uscita: 4-20 mA 2 fili
- Alimentazione: 24 Vcc
- Installazione verticale flusso in salita

### **Apparecchiatura selezionata e motivazioni**

Sono stati selezionati i seguenti strumenti:

- BARKSDALE Serie UQS 7 per l'acqua di raffreddamento cella e l'acqua di cogenerazione;
- YOKOGAWA, RAKD per l'acqua di reazione.

Il criterio seguito è stato il prezzo, considerando che praticamente tutti gli strumenti analizzati hanno performance simili.

### ***Wattmetro (WI-1)***

#### **1 - YOKOGAWA, WT210**

Ci si è concentrati sul prodotto della Yokogawa WT210, che sembra adatto alla misura di potenza in uscita dalla cella a combustibile.

Lo strumento è molto accurato nella misura ed è da considerarsi estremamente affidabile.

Principali specifiche tecniche:

- Accuratezza: 0.1%
- Design compatto





- 5mA range per misura di correnti piccole
- Funzione line filter
- High speed data update (10 letture al secondo)
- Disponibilità della funzione di misurazione delle armoniche
- Capacità di misura di alte corrente usando un sensore esterno.



## 2 - ANALIZZATORE DI RETE FLUKE 43

L'analizzatore di rete Fluke 43 basic, con pinza amperometrica I200S è adatto all'applicazione. La precisione dello strumento è  $\pm 1\%$  sull'intera scala.





### **Apparecchiatura selezionata e motivazioni**

L'apparecchiatura selezionata è l'analizzatore di rete FLUKE 43, con pinza amperometrica da 50 A. La scelta è prettamente economica anche considerando che il WT-210 ha bisogno di alcuni accessori opzionali in più che ne appesantiscono ulteriormente il prezzo.

### ***Termocoppie (TI-1, TI-2, TI-3, TI-4)***

Le termocoppie selezionate sono le PT-100 3 fili Classe A, le cui specifiche tecniche sono qui elencate:

- Materiali parti bagnare: AISI 316
- Campo di misura: 0...+100°C
- Connessione elettrica: 1/2" GAS-F
- Attacco al processo: 1/2" GAS-M
- Protezione: IP-66
- Lunghezza del sensore: 100 mm
- Ingresso: PT-100 (2-3-4 FILI)
- Uscita: 4...20 mA 2-FILI
- Alimentazione: 8 ÷ 28 VDC

### ***Concentrazione fumi***

E' stato selezionato un prodotto dell'**ABB**, in quanto, considerando che questa misura è alquanto complessa e delicata, ci si è voluti affidare all'azienda leader del settore.

Il sistema di analisi è sviluppato considerando le seguenti condizioni ambientali:

Temperatura ambiente tra -10° e + 35° C

ed è composto dai principali componenti di seguito elencati:

- N. 1 sistema di prelievo del gas campione
- N. 1 armadio di analisi cablato e collaudato completo di:
  - aspirazione del gas campione



- condizionamento del gas campione
- distribuzione elettrica
- N. 1 analizzatore a microprocessore certificato TÜV composto da:
  - N. 1 modulo AO2020-URAS14 (NDIR), per la misura di CO, NO, SO<sub>2</sub>
  - N. 1 unità centrale di controllo AO2020-CU collegata tramite Can-Bus ai moduli di analisi
- Ingegneria e documentazione
- Linea riscaldata per il trasporto del gas campione
- N.1 convertitore NO<sub>2</sub>/NO
- N. 1 misura delle polveri nei fumi
- N. 1 condizionatore per armadio analisi
- Collaudo in fabbrica con il cliente

## ***Scambiatore di calore***

### **1 - VAREM**

L'azienda Varem ha proposto il seguente dimensionamento:

#### Dati di progetto:

Potenza termica caldaia= 7 kW

Ingresso primario T<sub>1</sub>= 50°C

Uscita secondario T<sub>2</sub>= 40°C

Ingresso secondario T<sub>3</sub>= 16°C

Uscita primario T<sub>4</sub>= 44°C

Fattore di sporramento= 0,00 mq C h/kcal

Max perdita di carico primario= 2,00 mca

Max perdita di carico secondario= 1,00 mca

Modello scambiatore= Small T1

Numero di passaggi= 1

#### Dati tecnici:



Modello / codice= T10170A1

Pressione di esercizio= 10 bar

Peso netto= 6,0 Kg

Soluzione proposta:

Numero di piastre= 17

Fattore di sicurezza= 1,10

Delta temperature= 17,48°C

Efficienza= 0,71

Portata primario= 1003,3 l/h

Portata secondario= 250,83 l/h

Perdita di carico primario= 0,62 mca

Perdita di carico secondario= 0,05 mca

Superficie di scambio= 0,165 m<sup>2</sup>



## 2 - OESSE

Si riporta la proposta tecnica di OESSE:

Potenza da dissipare : 7,00 kW

Portata acqua primario : 16 l/min

Temperatura entrata acqua primario : 50 °C

Temperatura uscita acqua primario : 44 °C

Temperatura media acqua primario : 47 °C

Perdita di carico lato acqua primario : 0,05 bar

Portata acqua secondario : 4 l/min

Temperatura entrata acqua secondario : 15 °C

Temperatura uscita acqua secondario : 40 °C

Temperatura media acqua secondario : 27,5 °C

Perdita di carico lato secondario : 0,03 bar

Tma1-Tma2 19,5 °C



Fattore di scambio termico : 1,74 kW/°C m<sup>2</sup>

Superficie di scambio necessaria 0,21 m<sup>2</sup>

#### DATI TECNICI PRINCIPALI

Superficie di scambio effettiva 0,2 m<sup>2</sup>

Pressione max lato acqua primario 30 bar

Pressione max lato acqua 24 bar

Temperatura massima acqua primario 100 °C

Temperatura massima acqua secondario 100 °C

Numero di passaggi acqua: 2

Capacità lato acqua primario 0,5 l

Capacità lato acqua secondario 0,7 l

Peso 5,9 kg

#### **Apparecchiatura selezionata e motivazioni**

L'apparecchiatura selezionata è lo scambiatore di calore della Varem.

La motivazione, considerando che il prezzo dei due scambiatori analizzati è molto simile, è la maggiore compattezza del dispositivo.

In conclusione, gli strumenti che verranno assemblati nell'apparato sperimentale di testing dell'unità di cogenerazione a fuel cell sono:

1. LOW DP-Flow della Bronkhorst per la misura della portata di gas naturale in ingresso;
2. BARKSDALE Serie UQS 7 per la misura di portata dell'acqua di raffreddamento cella e dell'acqua di cogenerazione;
3. YOKOGAWA, RAKD per la misura di portata dell'acqua di reazione;
4. Analizzatore di rete FLUKE 43, con pinza amperometrica da 50 A;
5. Termocoppie PT-100 per la misura delle temperature del primario e del secondario, in ingresso e in uscita dallo scambiatore di recupero del calore e generazione dell'acqua di cogenerazione;
6. Analizzatore ABB per la concentrazione fumi;



7. Scambiatore di calore della VAREM (Superficie di scambio= 0,165 m<sup>2</sup>).

Al termine della fase di selezione dei componenti, tutto è pronto per l'assemblaggio dell'apparato sperimentale e la successiva fase di testing.



## A.2 - Miglioramento dei sistemi di fuel processing mediante caratterizzazione di diversi catalizzatori.

Il DICMA ha sviluppato una serie di modelli matematici di reattori a letto impaccato, modelli che verranno validati successivamente mediante i dati sperimentali che si produrranno nelle fasi sperimentali.

La modellazione di reattori a letto fisso è un argomento ampiamente discusso nella letteratura scientifica e ad oggi, grazie allo sviluppo dei software e dell'hardware a disposizione, il comportamento dei reattori può essere valutato ad un grado di dettaglio molto approfondito.

La modellazione matematica è uno strumento potente per simulare i fenomeni chimici e fisici che avvengono all'interno degli ambienti di reazione. I modelli sono basati sulle leggi di conservazione di massa, energia e quantità di moto, che consentono di scrivere equazioni di bilancio. I bilanci, insieme alle equazioni di trasporto di massa ed energia e alle espressioni cinetiche delle reazioni chimiche, formano un sistema di equazioni (ODE o BVP a seconda di dove sono definite le condizioni al contorno) la cui soluzione fornisce i profili assiali e radiali di concentrazione, temperatura e pressione.

Nelle equazioni dei modelli, tipicamente c'è la necessità di definire coefficienti di trasporto di massa ed energia. Tale coefficienti, la cui precisa valutazione è una *conditio sine qua non* per la valutazione precisa del comportamento dei reattori, sono calcolati mediante espressioni semi-empiriche.

I reattori a letto fisso sono tipicamente sistemi a due fasi, in quanto i reagenti e i prodotti sono fluidi, mentre i catalizzatori sono solidi, e l'interazione tra le due fasi deve essere analizzata nel dettaglio.

I modelli matematici di sistemi di questo tipo si dividono in due classi:

1. Modelli eterogenei. Fase fluida e fase solida sono modellate separatamente, il che vuol dire che vengono definite equazioni di bilancio per l'una e per l'altra fase. I flussi di massa ed energia da una fase all'altra sono espressi in termini di coefficienti di trasporto particle-to-fluid.
2. Modelli pseudo-omogenei. Le fasi fluido e solido sono considerate come un'unica fase pseudo-omogenea, e pertanto i bilanci sono espressi solo per una fase. I coefficienti di trasporto di massa ed energia nella fase pseudo-omogenea sono definiti da espressioni semi-empiriche che tengono conto della presenza delle due fasi.



All'interno di ogni classe, i modelli possono essere classificati in ordine di complessità crescente. Nella seguente tabella si riporta la classificazione proposta da Froment e Bischoff<sup>1</sup>.

	Pseudo-homogeneous models	Heterogeneous models
One dimensional	Ideal	Interfacial gradients
	+ Axial mixing	+ Intraparticle gradients
Two dimensional	+ Radial mixing	+ Radial mixing

Un modello completo deve tener conto nella definizione delle equazioni di bilancio:

- Del termine di accumulo di massa, energia, quantità di moto;
- dei termini convettivi, sia radiali che assiali;
- dei termini diffusivi, sia radiali che assiali;
- dell'effetto della reazione sulla composizione e sul contenuto entalpico della miscela.

Di contro, un modello che tenga conto di tutti questi elementi produce un sistema di equazioni alle derivate parziali (PDE) di non facile risoluzione.

Molto spesso, alcuni dei termini possono essere trascurati. Ad esempio, in reattori a letto impaccato nei quali viene inviata una portata gassosa con velocità non piccola, al fine di non penalizzare la produttività del reattore, il termine di diffusione assiale può essere trascurato rispetto al termine convettivo assiale.

Inoltre, nei modelli eterogenei devono essere definiti i termini di trasporto di massa ed energia tra le due fasi, andando ad ipotizzare la presenza di un gradiente di concentrazione e temperatura tra la massa del fluido e la superficie del catalizzatore. Ma, nei reattori impaccati, l'elevato grado di turbolenza porta ad un mescolamento della fase fluida che nella quasi totalità dei casi consente di trascurare questi gradienti e quindi di applicare modelli pseudo-omogenei, con un minor carico computazionale.

Al termine di una fase di studio dei modelli disponibili per reattori impaccati, si è deciso di sviluppare un modello, al fine di analizzare le cinetiche di reazione per i vari catalizzatori che verranno testati, con le seguenti assunzioni:

- Condizioni stazionarie (ossia termine di accumulo nel tempo nullo);
- Termini di dispersione assiale e convezione radiale trascurabili;

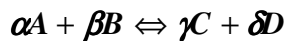
<sup>1</sup> G. F. Froment, K. B. Bischoff, Chemical Reactor Analysis and Design, Wiley (1990)





- ▣ Condizione di flusso a pistone (elevata turbolenza)
- ▣ Comportamento ideale della miscela gassosa
- ▣ Gradienti interfacciali tra solido e gas trascurabili (modello pseudo-omogeneo)

In base a queste assunzioni si possono definire le equazioni di bilancio per un reattore a letto impaccato nel quale avviene la reazione generica:



### Bilancio di materia

$$\frac{\partial(\tilde{u}_z \tilde{c}_i)}{\partial \tilde{z}} = \frac{d_p \cdot L}{Pe_{mr} \cdot R^2} \cdot \left( \frac{\partial^2(\tilde{u}_z \tilde{c}_i)}{\partial \tilde{r}^2} + \frac{1}{\tilde{r}} \cdot \frac{\partial(\tilde{u}_z \tilde{c}_i)}{\partial \tilde{r}} \right) - \frac{\eta \cdot \rho_b \cdot L}{u_{z,0} c_{A,0}} \cdot r_i \quad (1)$$

$$i = A, B, C, D$$

dove  $R$  è il raggio del reattore;  $\tilde{u}_z$  e  $u_{z,0}$  sono le velocità, rispettivamente dimensionale e in ingresso, della miscela gassosa;  $\tilde{c}_i$  e  $c_{A,0}$  sono la concentrazione del componente  $i$  ( $i=A, B, C, D$ ) adimensionalizzata rispetto alla concentrazione del componente A in ingresso e la concentrazione del componente A in ingresso;  $L$  è la lunghezza del reattore tubolare;  $\tilde{z}$  e  $\tilde{r}$  le coordinate assiali e radiali adimensionali;  $d_p$  è il diametro equivalente delle particelle di catalizzatore;  $\rho_b$  la densità apparente del letto catalitico.

Il termine  $Pe_{mr}$  è il numero di Peclet di massa effettivo radiale, pari a:

$$Pe_{mr} = \frac{u_z d_p}{D_{er}}$$

e rappresenta il rapporto tra il termine di trasporto di massa per convezione e per diffusione. Se si assume che il numero di Reynolds sia maggiore di 1000 (cosa presumibile in reattori a letto fisso), il numero di Peclet raggiunge un valore costante che dipende solo dalle caratteristiche geometriche del reattore e del catalizzatore<sup>2</sup>:

$$Pe_{mr} = 8.8 \cdot \left[ 2 - \left( 1 - \frac{2 \cdot d_p}{d_t} \right)^2 \right] \quad (2)$$

Il termine  $\eta$  in equazione (1) rappresenta il fattore di efficienza della particella catalitica, ossia il rapporto tra la velocità di reazione media in tutto il volume del catalizzatore e la velocità di reazione sulla superficie dello stesso. In pratica, il fattore di efficienza tiene

<sup>2</sup> B.D. Kulkarni, L.K. Doraiswamy, Estimation of effective transport properties in packed bed reactors, Catalysis Reviews: Science and Engineering 22 (3) (1980) 431-483.



conto che all'interno del catalizzatore la concentrazione delle specie reagenti è minore rispetto alla concentrazione sulla superficie, in quanto la diffusione dei reagenti provoca un gradiente.

Il calcolo preciso del fattore di efficienza dovrà tener conto di un coefficiente di diffusione delle specie chimiche nella particella catalitica.

Si è deciso di semplificare il modello considerando un pseudo-fattore di efficienza, costante, che serva a ridurre il valore della velocità di reazione per tener conto degli effetti di diffusione. Il valore considerato è un valor medio tra quelli riportati in letteratura, e pari a 0,02.

Il termine  $r_i$  rappresenta la velocità di reazione per il componente  $i$ , ed è l'espressione da ricavare mediante i dati sperimentali.

La procedura da seguire è:

1. si ipotizza una espressione cinetica, che avrà dei parametri da definire;
2. si fa il fitting dei dati sperimentali, trovando i valori dei parametri del modello che meglio riproducono i dati sperimentali (minimizzazione di una funzione obiettivo);
3. se il fitting dà buoni risultati, ossia il modello riesce a riprodurre fedelmente i dati sperimentali, allora l'espressione cinetica è da ritenersi valida. Se il fitting non dà risultati soddisfacenti, allora si ritorna al punto 1, ipotizzando una nuova espressione cinetica.

Le espressioni cinetiche possono avere le seguenti forme:

- Legge di potenza, in generale espressa come:

$$r = k_d \cdot c_A^a \cdot c_B^b - k_i \cdot c_C^c \cdot c_D^d$$

I parametri da ricavare saranno la costante cinetica diretta ed inversa ( $k_d, k_i$ ) e gli esponenti che moltiplicano le concentrazioni dei componenti.

- Legge di Langmuir e Hinshelwood, che tipicamente tiene conto anche dell'adsorbimento dei reagenti sul catalizzatore:

$$r = k_1 \left( c_C^c \cdot c_D^d - \frac{c_A^a \cdot c_B^b}{K_{eq}} \right) / DEN^2$$

dove DEN è un termine nel quale sono inserite le costanti di adsorbimento dei componenti.

Ovviamente, le espressioni cinetiche possono assumere anche altre forme.



### Bilancio di energia

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{z}} = \frac{\lambda_{er} \cdot L}{(u_z c_{tot}) \cdot c_{p,mix} \cdot R^2} \cdot \left( \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial \tilde{r}^2} + \frac{1}{\tilde{r}} \cdot \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{r}} \right) + \frac{\eta \cdot \rho_b \cdot L \cdot (-\Delta H) \cdot r}{(u_z c_{tot}) \cdot c_{p,mix} \cdot T_0} \quad (3)$$

dove  $\tilde{T}$  e  $T_0$  sono la temperatura adimensionale e la temperatura in ingresso,  $c_{p,mix}$  il calore specifico della miscela,  $c_{tot}$  è la concentrazione totale,  $(-\Delta H)$  è l'entalpia associata alla reazione.

Il termine  $\lambda_{er}$  rappresenta la conducibilità termica radiale effettiva della fase pseudo-omogenea solido + gas. In letteratura sono riportate diverse espressioni per definire tale coefficiente. Si riporta l'espressione proposta da De Wasch-Froment<sup>3</sup>:

$$\lambda_{er} = \lambda_{er}^0 + 0.111 \cdot \lambda_g \cdot \frac{Re_p \cdot Pr^{1/3}}{1 + 46 \cdot \left( \frac{d_p}{d_t} \right)^2} \quad (4)$$

dove  $Re_p$  è il numero di Reynolds riferito al diametro equivalente delle particelle catalitiche;  $Pr$  è il numero di Prandtl;  $\lambda_g$  è la conducibilità termica della miscela gassosa.

Il termine  $\lambda_{er}^0$  rappresenta il contributo statico alla conducibilità effettiva, ossia la conducibilità del letto catalitico in assenza di una portata di fluido. Tale termine è calcolata:

$$\lambda_{er}^0 = \varepsilon \cdot (\lambda_g + 0.95 \cdot \alpha_{ru} \cdot d_p) + \frac{0.95 \cdot (1 - \varepsilon)}{\frac{2}{3 \cdot \lambda_s} + \frac{1}{10 \cdot \lambda_g + \alpha_{rs} \cdot d_p}} \quad (5)$$

dove  $\varepsilon$  è il grado di vuoto del letto,  $\lambda_s$  la conducibilità termica del materiale solido e

$$\alpha_{ru} = \frac{0.8171 \cdot (T / 100)^3}{1 + \frac{\varepsilon}{2 \cdot (1 - \varepsilon)} \cdot \left( \frac{1 - p}{p} \right)} \quad (6)$$

$$\alpha_{rs} = 0.8171 \cdot \left( \frac{p}{2 - p} \right) \cdot (T / 100)^3$$

<sup>3</sup> A. P. De Wasch, G. F. Froment, A two dimensional heterogeneous model for fixed bed catalytic reactors, Chemical Engineering Science 26 (1971) 629–634.



dove  $p$  è l'emissività della superficie solida.

### Bilancio di quantità di moto

Il bilancio di quantità di moto è espresso tenendo conto dell'assunzione di flusso a pistone, il che comporta che il profilo radiale di velocità è fissato costante. Pertanto l'espressione che definisce tale bilancio sarà monodimensionale:

$$\frac{d\tilde{P}}{d\tilde{z}} = \frac{f \cdot G \cdot \mu_g \cdot L}{\rho_g \cdot d_p^2 \cdot P_0} \cdot \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} \quad (7)$$

dove  $\tilde{P}$  e  $P_0$  sono la pressione adimensionale e la pressione in ingresso;  $f$  è il fattore di attrito, che si può calcolare mediante espressioni note (ad esempio Ergun),  $\mu_g$  è la viscosità del gas e  $G$  la portata massica specifica.

### Condizioni a contorno

Le condizioni a contorno necessarie per risolvere il sistema di equazioni definito da (1), (3) e (7) sono:

$$\triangleright \tilde{z} = 0, \forall \tilde{r} \quad (8)$$

$$\tilde{u}_z \tilde{c}_A = 1$$

$$\tilde{u}_z \tilde{c}_i = \frac{u_z c_i}{u_{z,0} c_{A,0}} \quad (i = B, C, D)$$

$$\tilde{T} = 1$$

$$\tilde{P} = 1$$

$$\triangleright \tilde{r} = 1, \forall \tilde{z} \quad (9)$$

$$\frac{\partial(\tilde{u}_z \tilde{c}_i)}{\partial \tilde{r}} = 0$$

$$\lambda_{er} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{r}} = \frac{h_w \cdot R}{T_0} (T_w - T_{R|R})$$



dove  $T_w$  è la temperatura della parete calda e  $h_w$  rappresenta il coefficiente di scambio dalla parete al primo strato di gas nel letto catalitico. La resistenza al trasporto di calore che si ha nel primo strato di gas a contatto con la parete calda ricopre un ruolo molto importante in quanto in questo strato si ha trasporto di calore per sola conduzione molecolare<sup>4</sup> (fluido fermo solidale con la parete). Molte sono le espressioni riportate in letteratura per il calcolo di  $h_w$ <sup>5,6,7,8</sup>.

$$\begin{aligned} \triangleright \quad \tilde{r} &= 0, \forall \tilde{z} \\ \frac{\partial(\tilde{u}_i \tilde{c}_i)}{\partial \tilde{r}} &= 0 \\ \frac{\partial \tilde{T}_R}{\partial \tilde{r}} &= 0 \end{aligned} \tag{10}$$

Il modello definito potrà essere utilizzato, nella fase successiva del progetto, per valutare le cinetiche di reazione dei catalizzatori che verranno testati.

---

<sup>4</sup> Tsotsas E., Schlünder E., Heat transfer in packed beds with fluid flow: remarks on the meaning and the calculation of a heat transfer coefficient at the wall, *Chemical Engineering Science* 45 (1990), 819-837.

<sup>5</sup> C. Li, B. Finlayson, Heat transfer in packed beds – a reevaluation, *Chem Eng Sci* 32 (1977) 1055-1066.

<sup>6</sup> S. Yagi, N. Wakao, Heat and mass transfer from wall to fluid in packed beds, *AIChE Journal* 5 (1) (1959) 79–85.

<sup>7</sup> D. Vortmeyer, E. Haidegger, Discrimination of three approaches to evaluate heat fluxes for wall-cooled fixed bed chemical reactors, *Chemical Engineering Science* 46 (10) (1991) 2651-2660.

<sup>8</sup> M. Winterberg, E. Tsotsas, A. Krischke, D. Vortmeyer, A simple and coherent set of coefficients for modelling of heat and mass transport with and without chemical reaction in tubes filled with spheres, *Chemical Engineering Science* 55 (2000) 967-979.



### **A.3 – Studio e messa a punto di sistemi per il clean-up del biogas, sia di tipo chimico-fisico che biologico.**

#### **1. Introduzione**

Nell'ambito dell'Accordo di Programma tra il Ministero dello Sviluppo Economico e l'ENEA è prevista una linea di attività su Celle a Combustibile a Carbonati Fusi. Lo sviluppo dell'attività nell'arco della durata del programma è il seguente:

- sviluppo di processi a basso costo per la produzione dei componenti di cella e corrispondente realizzazione delle linee di produzione industriale degli stessi;
- sviluppo di sistemi di piccola potenza (1 kW) alimentati con gas derivanti da residui agricoli e zootecnici, attraverso la messa a punto di processi di digestione anaerobica e produzione di miscela  $H_2/CO$ , di sistemi di abbattimento delle impurezze nei gas e accoppiamento con una cella a carbonati fusi;

Il contratto stipulato con l'Università "la Sapienza" di Roma (DICMA) rientra nella secondo punto del programma.

#### **2. Stato di Avanzamento della Ricerca**

In considerazione di quanto detto sopra, la prima fase della ricerca ha previsto un ampio studio sullo stato dell'arte delle diverse tecnologie di produzione del biogas, con particolare riferimento a quelle relative alla produzione da reflui zootecnici, e dei diversi sistemi per l'abbattimento dello zolfo da miscele con composizione analoga a quella del biogas (allegato1).

Sulla base delle informazioni acquisite attraverso la redazione dello Stato dell'Arte, è stata definita e programmata l'attività sperimentale, che prevederà la caratterizzazione di diverse tecnologie e diversi materiali (carboni attivi e catalizzatori) per l'abbattimento dei composti dello zolfo presenti nel biogas.

Tale attività sperimentale verrà condotta mediante l'ausilio di un sistema di "microreattori" (allegato 2), per l'invio controllato e misurato di miscele di gas di varia composizione all'interno di un reattore caricato del materiale (carbone attivo o catalizzatore) che si sta caratterizzando. Il sistema permette il monitoraggio e la registrazione di tutte le variabili operative.

Propedeutica all'attività sperimentale è stata l'individuazione e l'acquisizione di campioni di materiale da utilizzare appunto come adsorbente o catalizzatore per il processo di abbattimento dello zolfo.

Alcuni di questi campioni, di tipo commerciale, sono stati acquistati o forniti in prova da ditte che operano a livello industriale per l'abbattimento dello zolfo all'interno di raffinerie, altri forniti da università o dagli stessi utilizzatori.



In allegato 3 si riporta una tabella relativa ai diversi campioni attualmente disponibili presso ENEA, che verranno caratterizzati sperimentalmente.

La caratterizzazione dei campioni sopra citati avverrà in funzione della loro capacità di abbattimento dei composti dello zolfo; tale capacità viene valutata in base alla concentrazione dei composti dello zolfo a monte ed a valle del trattamento di abbattimento/purificazione.

In particolare ognuno di questi composti deve essere abbattuto al disotto dei limiti di tollerabilità della cella stessa ( $0.5 \div 1$  ppm).

E' stato dunque necessario, parallelamente alla programmazione dell'attività sperimentale, effettuare una ricerca ed uno studio su diversi sistemi di analisi delle composizioni, per individuare il più idoneo alla misurazione accurata dei composti dello zolfo a così bassi valori di concentrazione ( $0.5 \div 1$  ppm).

Da tale ricerca è stato selezionato ed acquistato un gascromatografo dotato di un detector specifico (DMD- Differential Mobility Detector) a mobilità ionica per la rilevazione dei composti solforati, ad elevate selettività e sensibilità.

Il sistema di Gas cromatografia è stato consegnato in ENEA in data 01/12/2008 e sarà installato verso la metà di gennaio da un tecnico della VARIAN.

## ALLEGATO 1

### **BIOGAS**

Con il termine biogas si intende una miscela di vari tipi di gas prodotta dalla fermentazione batterica in anaerobiosi (assenza di ossigeno) dei residui organici provenienti da rifiuti; in genere consiste in miscela con il 50-70% di  $CH_4$ , 30-40% di  $CO_2$ , con piccole quantità di  $H_2S$  e  $NH_3$  e tracce di  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  e materiale organico non volatile [1].

La produzione di biogas e la sua composizione dipendono principalmente dalle materie prime e dalla tecnologia di conversione usata.

In tabella 1 si riportano le produzioni medie di biogas al variare delle materie prime [2].



**Tab.1:** Resa in biogas ( $m^3$  per tonnellata di solidi volatili) a partire da biomasse e scarti organici avviabili

MATERIALI	$m^3$ di biogas/t di SV
Deiezioni animali (suini, bovini, avicunicoli, ...)	200-500
Residui colturali (paglia, coletti, barbabietole)	350-400
Scarti organici agroindustria (siero, scarti vegetali, lieviti, fanghi e reflui, ...)	400-800
Scarti organici di macellazione (grassi, sangue, contenuto stomacale, fanghi di flottazione, ...)	550-1000
Fanghi di depurazione	250-350
Frazione organica rifiuti urbani	400-600
Colture energetiche (mais, sorgo zuccherino, ...)	550-750

Considerando la produzione di biogas ottenuta dalla digestione anaerobica del liquame, in condizioni ottimali [2]:

- Da liquame di mucca da latte, con un peso medio di 500 kg, si ottengono 0,75  $m^3$ /giorno di biogas
- Da liquame di maiale da ingrasso, del peso medio di 85 kg, si ottengono 0,100  $m^3$  /giorno di biogas

In particolare il biogas che si produce nel trattamento anaerobico di rifiuti organici biodegradabili (reflui zootecnici da porcilaia) può contenere percentuali di idrogeno solforato e di altri composti volatili come riportato in tabella 2 [3].

Il ruolo del clean-up del gas è quello di abbattere i contaminanti dannosi come particolato, ammoniaca, idrogeno solforato, alogenati e siloxani dalla corrente gassosa e assicurare un elevato grado di efficienza operative e di durata dell'utenza.





**Tab. 2:** *Composizione del biogas proveniente dalla digestione anaerobica del refluo campionato presso la porcilaia di Patrica (FR).*

Composizione volumetrica del biogas sul secco (%)			
CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	Tracce
64,8	35,1	0,08	0,02
66,8	33,1	0,07	0,03
65,3	34,3	0,07	0,33
Composizione volumetrica media del biogas sul secco (%)			
65,633	34,167	0,073	0,127

### CLEAN-UP del BIOGAS

Per ragioni tecniche e operative, il grado di depurazione del biogas varia in funzione dell'utenza, come riportato nella tabella 3 [6]:

Nel caso dell'utilizzo di biogas per alimentare fuel cell ad alta temperatura, bisogna tener presente che, sebbene queste fuel cell hanno il vantaggio di non richiedere metalli nobili come catalizzatore nelle reazioni elettrochimiche, le impurezze contenute nel gas potrebbero avvelenare il catalizzatore riducendone le proprietà catalitiche. Nel caso delle Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC), l'utilizzo del biogas richiede un'abbattimento delle impurezze; in tabella 4 sono riportati i valori limiti tollerati dalla cella.



**Tab. 3:** *Power Generation Fuel Requirement/ Exhaust Emissions Comparison*

	<b>Reciprocating Engine (w/o catalyst)</b>	<b>Combustion Turbine</b>	<b>Micro-Turbine</b>	<b>Stirling Engine</b>	<b>Fuel Cell</b>
<b><i>Fuel Requirements</i></b>					
Inlet Pressure (psig)	0.3-20	200-350	50-75	2.0	15-25
Sulfur (ppmv of CH <sub>4</sub> )	545-1742	<10,000 ppmw	25-70000	2800	<10
Siloxani (ppmv of CH <sub>4</sub> )	9-44	0.068	Non-detect	0.42 as D4	<1
Halides (ppmv of CH <sub>4</sub> )	60-491 as Cl	1500 as Cl	200	232 as HCl	<0.01
<b><i>Uncontrolled Exhaust Emissions</i></b>					
NO <sub>x</sub> (lb/MWh)	1.5-1.8	0.7-9.0	<0.413	<0.47	0.009
CO (lb/MWh)	6.2-7.1	0.1-7.2	<0.252	Not specified	0.291

*Note 1 – A causa della variazione della composizione del biogas, il contenuto dei contaminanti è espresso in ppmv di CH<sub>4</sub>*



Tab. 4: Contaminanti e loro limiti di tolleranza per le MCFC [4]

Contaminante	Tolleranza	Effetti
Sulphides: H <sub>2</sub> S, COS, CS <sub>2</sub>	0.5-1 ppm	<ul style="list-style-type: none"><li>• Deattivazione dell'elettrodo</li><li>• Reazione con elettrolita formando SO<sub>2</sub>.</li></ul>
Halides: HCl, HF	0.1-1 ppm	<ul style="list-style-type: none"><li>• Corrosione</li><li>• Reazione con elettrolita</li></ul>
Siloxanes: HDMS, D5	10-100 ppm	<ul style="list-style-type: none"><li>• Deposito di silicati</li></ul>
NH <sub>3</sub>	1%	<ul style="list-style-type: none"><li>• Reazione con elettrolita formando NO<sub>x</sub>.</li></ul>
Particulates	10-100 ppm	<ul style="list-style-type: none"><li>• Deposizione</li></ul>
Tars	2000 ppm	<ul style="list-style-type: none"><li>• Deposizione di C</li></ul>
Heavymetals: As,Pb,Zn,Cd, Hg	1-20 ppm	<ul style="list-style-type: none"><li>• Deposizione</li><li>• Reazione con elettrolita</li></ul>

L'H<sub>2</sub>S è tipicamente il più problematico delle impurezze presenti nel biogas, perché corrosivo e tossico e, inoltre, se bruciato, si trasforma SO<sub>2</sub> le cui emissioni in atmosfera contribuiscono alla formazione di piogge acide.

Il problema della deidrosolforazione (clean-up) del biogas come pure di altri composti indesiderati, è stato affrontato in modo sistematico, a partire dagli anni '80 e in tabella 5 si riportano le tecnologie utilizzate per questo processo.



Tab. 5: Sintesi delle principali tecnologie per la deidrosolforazione del biogas [7]

	Comments	Disposal Method (sulfur form)	Removal Rate (lb <sub>s</sub> /day)	Estimated Cost (\$/lb <sub>s</sub> )
Zinc Oxides	<ul style="list-style-type: none"> <li>Used for hydrogen sulphide sweetening &amp; polishing (&lt;0.1ppmv)</li> <li>Throw away solid</li> <li>Not reactive with organic sulfur compounds</li> </ul>	Non hazardous landfill (zinc sulfide)	<20	
Impregnated Activated Carbon	<ul style="list-style-type: none"> <li>Throw away solid</li> <li>Used for hydrogen sulphide sweetening &amp; polishing (&lt;0.1 ppmv)</li> <li>Low sulfur capacity</li> </ul>	Non hazardous landfill (sulfur absorbed into carbon)	<20	2.27
Iron Sponge	<ul style="list-style-type: none"> <li>Throw away solid</li> <li>Partially regenerable</li> <li>Low capital cost</li> </ul>	Non-hazardous landfill (iron sulfate impregnated wood chips)	<250	1.63
SulfaTreat® Sulfur-Rite® Sulfa-Bind®	<ul style="list-style-type: none"> <li>Throw away solid</li> <li>Low capital cost</li> <li>Sulfabind is regenerable</li> </ul>	Non-hazardous landfill (iron sulfate in clay)	<250	2.25 – 4.00
Enviro-Scrub®	<ul style="list-style-type: none"> <li>Throw away liquid</li> <li>Low capital cost</li> </ul>	Wastewater Treatment Plant (aqueous organic sulfur compound)	<500	4.71
Bioponic®	<ul style="list-style-type: none"> <li>Biological process</li> <li>Sulfur concentrations of 1000-50000 ppmv</li> <li>90-99% Removal rates</li> </ul>	Plant (aqueous solution with elemental sulfur, sulfate)		
Paques	<ul style="list-style-type: none"> <li>Biological process</li> <li>Creates elemental sulfur</li> <li>Treated gas is 5-100 ppmv</li> <li>High capital cost</li> </ul>	Non-hazardous landfill (elemental sulfur)	100-40,000	0.12
MINI-CAT® SulfurOx®	<ul style="list-style-type: none"> <li>Regenerable solution</li> <li>Produces elemental sulfur</li> <li>High capital/low operating cost</li> </ul>	Non-hazardous landfill (elemental sulfur)	440-2200	0.17

Note 1 – Assumes nutrient cost is \$3.33/liter. Water (4000-5000 gal/day non potable) and heat cost (1 MBTU/day) are not included.



## DRY HYDROGEN SULFIDE REMOVAL

Le tecnologie per rimuovere a secco l'acido solfidrico sono quelle storicamente più utilizzate e permettono di rimuovere poco più di 200-250kgdi S/day [6], [8].

Tutti i processi di cattura a secco dell'H<sub>2</sub>S sono caratterizzati dall'utilizzo di un mezzo assorbente disposto in un serbatoio, attraverso il quale passa la corrente gassosa, che può fluire dal basso verso l'alto o viceversa.

Il mezzo assorbente può saturarsi di H<sub>2</sub>S che lo rende inattivo, in tal caso bisogna prevedere una fase di rigenerazione; in genere gli impianti sono dotati di due torri che lavorano in parallelo: mentre una lavora l'altra può essere rigenerata mediante sostituzione del mezzo assorbente. Questa tecnologia si differenzia in funzione del mezzo utilizzato.

### *Adsorption using iron oxide pellets [7]*

E' una delle tecniche più vecchie attualmente utilizzate in cui l'ossido di ferro rimuove lo zolfo formando solfuri di ferro insolubili.

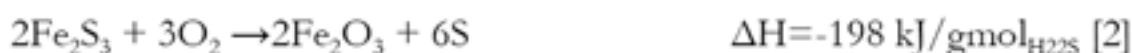
È possibile prolungare l'attività del letto introducendo piccole quantità di aria, che permettono di rigenerare l'ossido di ferro, ma nel caso in cui il letto sia completamente saturo di zolfo devono essere sostituiti.

L'ossido di ferro più utilizzato sono le IRON-SPONGE, anche se recentemente sono stati brevettati altri ossidi di ferro come SulfaTreat®, Sulfur-Rite®, and SULFA-BIND® che rappresentano valide alternative alle spugne.

### *Iron sponge [10]*

Le iron sponge (Iron-oxide-impregnated wood-chips (generally pine)) sono usate per rimuovere selettivamente H<sub>2</sub>S e mercaptani. Il composto attivo principale è ossido di ferro idrato con struttura cristallina alfa e gamma.

Le reazioni chimiche legate a questo processo sono riportate di seguito:





Come mostrato dall'equazione [1] 1kg di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  stechiometricamente rimuove circa 0.64 kg di  $\text{H}_2\text{S}$ . La seconda reazione rappresenta la fase di rigenerazione dell'assorbente ed è fortemente esotermica, mentre la terza esprime la capacità delle Iron sponge di rimuovere anche i mercaptani.

Piccole quantità di  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  contribuiscono ad aumentarne l'attività. Una tipica composizione per l'Iron sponge è riportata in tabella 6.

**Tab. 6:** *Tipica specifica per 15-lb Iron Sponge [Source: Kohl and Neilsen,(1997), pg. 1302 ]*

Water Content (Loss on Drying, wt%)	
Iron Sponge Product	30.60
Iron Oxide Particulates	17.70
Size Distribution of Iron Oxide Particulates, wt%	
Retained on mesh	
16	4.22
30	54.62
60	32.72
100	4.49
140	1.58
200	0.79
325	1.06
400	0.26
Smaller than 400 mesh	0.26
Chemical Analysis of Dried Iron Oxide Particulates, wt%	
Iron as $\text{Fe}_2\text{O}_3$	58.67
Iron as $\text{Fe}_3\text{O}_4$	20.40
Sulfur as S	0.49
Copper as Cu	0.11
Zinc as Zn	0.01
Lead as Pb	0.01
Silicon as Si	1.02
Aluminum as Al	0.02
Phosphorus as P	0.02
Balance primarily wood substrate material	
Flooded pH (1)	10.2
Leachable pH (2)	7.88
Weight of Iron Oxide, lb/bushel	17.61
Notes: 1. Flooded pH is determined by soaking a bushel of iron sponge in an excess of distilled water for 24 hours, then measuring the pH of a representative sample of the water.	
2. Leachable pH is determined by recycling 100 ml of distilled water over 1 g of sponge, then measuring the pH of the water.	
Source: Anerousis and Whitman, 1984.	

Le iron sponge possono operare in batch con rigenerazione separata: l'iron sponge esausta viene rimossa e distribuita in un layer spesso 0.15 m e umidificato per 10 giorni [8]. Lavorando in batch si riesce ad ottenere un'effivcenza di 85% (0.56kg di  $\text{H}_2\text{S}$  per kg di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Alternativamente le Iron sponges possono essere rigenerate in continuo mediante ricircolazione del gas in un serbatoio regolato all'8% di  $\text{O}_2$  e con una velocità spaziale di 0.3-06  $\text{m}^3$  per  $\text{m}^3$  di letto al min.



Un'impianto che purifica Biogas utilizzando le Iron sponges è localizzato ed opera in Cooperstown, NY, Little York, NY, and Chino, CA, among others; in questo impianto il livello di H<sub>2</sub>S si riduce consistenzialmente da poco più di 3600 ppm (media 1350 ppm) ad 1 ppm, usando un reattore con iron sponge da 1.5 m di diametro x 2.4 m di altezza.

Le fonti commerciali di iron sponge sono:

- Connelly-GPM, (<http://www.connellygpm.com/ironsponge.html>)
- PhysichemTechnologies,Inc.([http://www.coastalflow.com/4\\_6\\_H2S\\_Removal.html](http://www.coastalflow.com/4_6_H2S_Removal.html))
- VarecVaporControls,Inc.(<http://www.varecbiogas.com/productSpecification.asp?pid=42>)

Mentre tra i benefici nell'utilizzo delle iron sponges c'è la semplicità e l'efficienza, ci sono anche inconvenienti critici che ha portato ad un decremento del suo utilizzo: il processo è estremamente costoso, si ha un elevato spreco di calore durante la rigenerazione e presenta problemi di sicurezza.

#### *Proprietary Iron Oxide Sorbents [8]*

Come possibile alternativa alle iron sponges sono stati sviluppati ossidi di ferro che sono supportati su substrati granulari e inorganici, evitando problemi di incendio dovuti all'utilizzo di substrati organici per le iron sponges.

Questi materiali sono differenziati principalmente dal grado di rigenerazione in situ. Questi materiali hanno un costo variabile tra \$2.25 - \$5.00 per kg di zolfo eliminato. Commercialmente sono disponibili tre tipologie:

- SulfaTreat® - <http://www.sulfatreat.com/>
- Sulfa-Rite® - <http://www.gtp-merichem.com/products/sulfur-rite/index.php>
- Sulfa-Bind® - <http://www.adi.ca/waste/gas.html>

Il **SulfaTreat®** è un additivo di zolfo che consiste principalmente in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, rivestito su un supporto granulare e introdotto sul mercato dalla Società di SulfaTreat® Company of St.Luise, MO.

Il SulfaTreat® è usato similamente alle iron sponges in un serbatoio a bassa pressione con flusso del gas dall'alto verso il basso.

L'efficienza di conversione di questi sistemi commerciali è di 0.55 - 0.72 kg H<sub>2</sub>S/kg di iron sponge. Che risulta leggermente più alto di quello ottenuto in batch con iron sponge. (Kohl e Neilsen 1997).



Le dimensioni delle particelle variano da 4 a 30 mesh con una densità di massa di 1120 kg/m<sup>3</sup> ed è venduto a \$0.88/kg (Taphorn 2000).

**Sulfur-Rite®** è un'ossido di ferro secco prodotto da GTP-Merichem. E' disponibile in unità di forma cilindrica, adatti ad impianti con meno di 180 kg di zolfo/giorno contenuti nel gas e ridotto al di sotto del 70 m<sup>3</sup>/min.

**Media-G2®** è un ossido di ferro basato sulla tecnologia dell'adsorbimento per la rimozione di arsenico da acqua potabile, sviluppata da ADI International, Inc.

Sono recentemente iniziate prove di Media-G2® per la rimozione di H<sub>2</sub>S da gas con risultati promettenti: prove su impianti pilota, su scala di laboratorio, indicano che è possibile trattare correnti gassose con contenuti di H<sub>2</sub>S fino a di circa 30.000 ppm, che Media-G2® è in grado di eliminare fino a 560 mg di H<sub>2</sub>S/g di solidi e che il prodotto di scarto non è pericoloso. Ogni ciclo di adsorbimento rimuove circa 35-40 mg di H<sub>2</sub>S/g di Media-G2®

#### *Zinc Oxides [8]*

Gli Ossidi di zinco rimuovono una serie di composti di zolfo, tra i quali più frequentemente l'idrogeno solforato (H<sub>2</sub>S) e il solfuro di carbonile (COS). Essi sono ampiamente utilizzati per ridurre le concentrazioni di zolfo fino a 0,1 ppmv, tipico limite per le applicazioni delle celle a combustibile. Sono tipicamente di forma cilindrica con diametro di 3.4 mm e lunghezza pari a 8.10 mm e sono utilizzati o in dry-box o come letto fluidizzato. L'H<sub>2</sub>S reagisce con l'ossido di zinco in modo da formare un insolubile solfuro di zinco tramite la seguente reazione (Kohl e Neilsen 1997):



Processi che utilizzano ossido di zinco operano tra temperature di circa 200°C a 400°C e il carico massimo di zolfo è in genere pari 30-40 kg zolfo/100 kg di assorbente. Il Puraspec®, brevettato e commercializzato dalla IC Industria di Gran Bretagna, è una combinazione di ossidi di zinco che vanta le più efficienti prestazioni per range di temperature tra 40 ° C e 200 ° C. Il prodotto esausto potrebbe contenere oltre il 20% di zolfo (in peso). La formazione di solfuro di zinco è irreversibile.

#### *Alkaline Solids [8]*

Le sostanze alcaline reagiscono con H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, le emissioni di CO<sub>2</sub>, solfuro di carbonile e mercaptani in reazioni di neutralizzazione.





Molecular Products Ltd, della Gran Bretagna, commercializza un prodotto chiamato Sofnolime-RG ®.

Le reazioni sono (Kohl e Neilsen 1997):



e per ottenere significative rimozione di  $\text{H}_2\text{S}$ , deve essere rimossa anche la  $\text{CO}_2$  con costi estremamente elevati. Sofnolime® è in grado di rimuovere circa 180 L del  $\text{CO}_2$ /kg per mezzo di adsorbente, ma si richiedono più di 3.020 kg/giorno di Sofnolime® per rimuovere tutte le emissioni di  $\text{CO}_2$  contenute in 1350 m<sup>3</sup> di biogas/giorno, assumendo il 40% della concentrazione di  $\text{CO}_2$  in volume.

#### *Adsorbents [8]*

Adsorbenti sono usati per adsorbire fisicamente una fase gassosa su una superficie solida, piuttosto che operarne la trasformazione chimica; alta porosità e grandi superfici specifiche sono caratteristiche auspicabili, consentendo un'area maggiore per l'adsorbimento. I pori varie dimensioni: la zeolite ha dimensioni di 3.10 Å, mentre quelle in un tipico gel di silice sono di circa 50 Å, nel carbone attivo in media sono di 105 Å.

Questi mezzi porosi si saturano di impurezze e devono essere sostituiti o rigenerati. Durante la rigenerazione,  $\text{H}_2\text{S}$  viene rilasciato e deve essere adeguatamente esaurito o sottoposto ad un altro processo di recupero zolfo (Yang 1987).

#### *Molecular Sieves (Zeolites)*

I setacci molecolari (Zeolite) sono materiali cristallini, altamente porosi, che appartengono alla classe degli alluminati. Hanno una struttura cristallina tetraedrica, tipo  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$ , che sono elementi di base per le varie strutture di zeolite, come zeoliti A e X, la più commerciale comune adsorbenti.

Le diverse dimensioni dei pori delle zeoliti permettono una vasta gamma di possibilità in termini di "setacciatura" per molecole di diverse dimensioni, forma e fase. Composti polari, come l'acqua,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , COS, e mercaptani, sono fortemente assorbiti e possono essere facilmente rimossi utilizzando sostanze non polari come il metano.

Speciali setacci molecolari di tipo 3A e 4A sono utilizzati per ridurre l'elevato contenuto di gas come  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  presenti nel biogas o nel gas naturale.

Non tutti i mercaptani sono adsorbiti dai setacci molecolari di tipo 4A o 5A a causa delle limitate dimensione dei pori; di conseguenza, i setacci di tipo 13x (10A) sono preferiti per completare la rimozione di zolfo dal gas.



In figura 1 è riportato l'attività di adsorbimento di un letto di setacci molecolari

La rimozione del H<sub>2</sub>S dal biogas non è un'applicazione attraente per l'utilizzo dei setacci molecolari, in quanto per adsorbire uno specifico contenuto di H<sub>2</sub>S è richiesto un elevato adsorbimento di H<sub>2</sub>O.

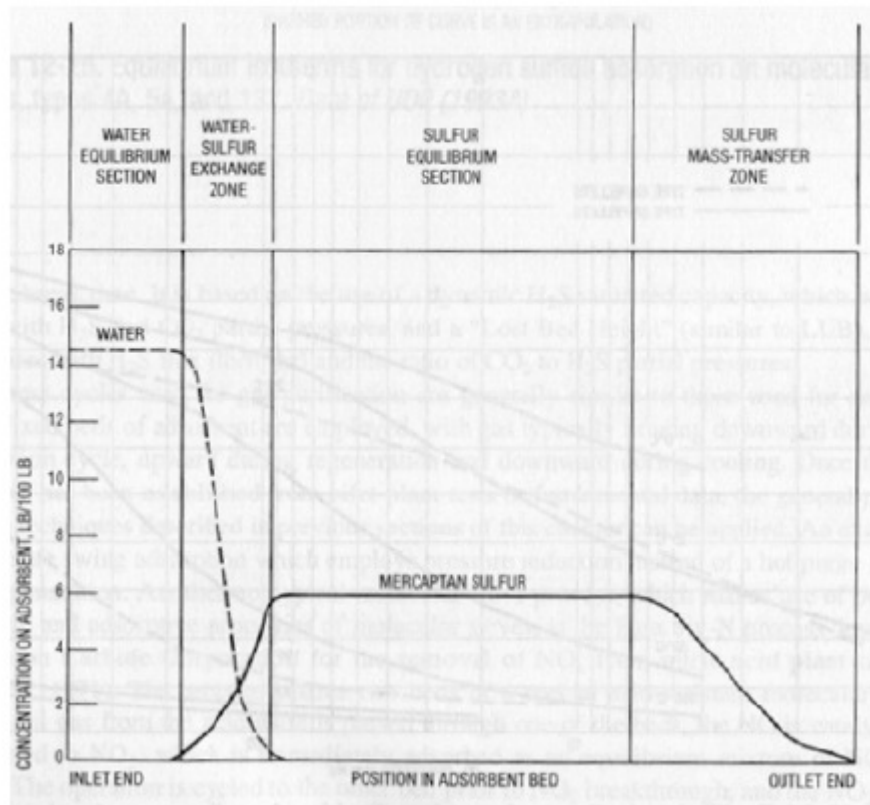


Figura 1 - Zone di adsorbimento per un letto di setacci molecolari. Source: Kohl and Nielsen, (1997), pg 1071

### Activated Carbon

I Carboni attivi sono il metodo migliore per la rimozione di composti organici volatili da flussi di gas industriali. Utilizzazione dei carboni attivi, per la rimozione di H<sub>2</sub>S è stato limitato a rimuoverne piccole quantità, e principalmente da acqua potabile. Se è l' H<sub>2</sub>S è il contaminante selezionato per essere rimosso, si utilizzano carboni attivi impregnati con soluzioni alcaline o ossidi. Tale rivestimento migliora le proprietà di adsorbimento; l'idrossido di sodio, il carbonato di sodio, l'idrossido di potassio, l'ioduro di potassio e ossidi di metalli sono i più comuni rivestimenti impiegati. I maggiori distributori di carbone attivo impregnato sono:

- Calgon carbonio Corporation (FCA, SULFUSORB ® 12, SULFUSORB ® 8),
- Prodotti molecolare, Ltd. (Sofnocarb),
- US Filter-Westates Carbon,
- Carmeron carbonio



- Prodotti Bay, Inc.

Tipicamente, il 20-25% di carico, in peso, di  $H_2S$  può essere raggiunto, che è fino dal 10% con regolare GAC.

Un esempio di particolare interesse è stato l'utilizzo di un letto di carbone attivo rivestito con KOH non regenerabile (Westates) per la rimozione di  $H_2S$  da digestore anaerobico per l'uso di biogas in una cella a combustibile. L'Ossigeno (0,3-0,5% in volume) è stato aggiunto per facilitare la conversione di  $H_2S$  di zolfo elementare. Due letti, da 2 m di diametro e 5 m di altezza, sono collocati in serie. Un pretrattamento dello zolfo riduce la concentrazione di  $H_2S$ , nella corrente d'ingresso con una rimozione del 98%.

### *Liquid $H_2S$ Removal Processes [8]*

L'utilizzo di processi che utilizzano liquidi per la rimozione dell'  $H_2S$  hanno parzialmente sostituito le tecnologie che utilizzano solidi secchi, perché richiedono minori spazi, minori costi di manodopera e ne aumentano il recupero dello zolfo elementare.

Un generico sistema di assorbimento-rigenerazione è presentato in Figura 2.

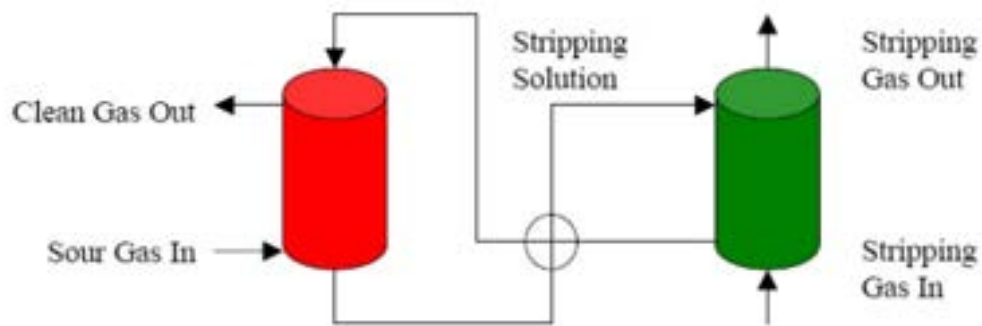


Figura 2 - Generico schema d'impianto per adsorbimento/stripping

Come indicato dopo lo stripping il gas contiene  $H_2S$  se non è stato convertito in zolfo elementare durante il processo.

I processi liquidi per la rimozione di  $H_2S$  possono essere raggruppati in:

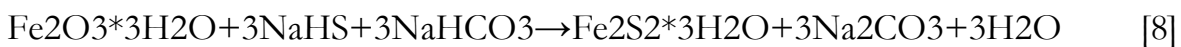
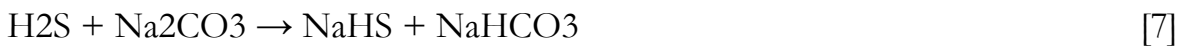
- ossidazione in fase liquida,
- Soluzioni alcaline di sali,
- soluzioni di ammina.
- adsorbimento fisico in liquido come l'acqua.



## *Liquid-Phase Oxidation Processes [8]*

### *Iron- and Zinc-Oxide Slurries*

La chimica di base è molto simile a quella tipica degli ossidi secchi, in cui l'H<sub>2</sub>S reagisce con composti alcalini in soluzione come mostrato nelle equazioni:



La rigenerazione è ottenuta per aereazione che converte il solfuro in zolfo elementare secondo l'equazione (Kohl and Neilsen 1997):



Un processo basato sull'ossido di zinco liquido, noto come Chemsweet ® (Natco, Inc), ha ottenuto un gran successo, negli anni più recenti.

La polvere brevettata, costituita di ossido di zinco, acetato di zinco e disperdente, è mescolato con acqua e utilizzato in un semplice colonna a bolle. I meccanismi di reazione sono (Kohl e Neilsen 1997):



Il pH è mantenuto basso al fine di evitare l'assorbimento di CO<sub>2</sub> e la corrosione del serbatoio. Questo processo comporta elevati costi per il reagente non rigenerabile.

### *Quinone and Vanadium Metal Processes*

Il ciclo redox in figura mostra come l' H<sub>2</sub>S è convertito in zolfo elementare usando chinoni (Kohl and Neilsen 1997).

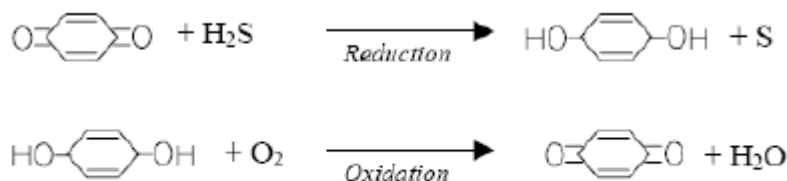


Figura 3 – Ciclo Red-Ox dei chitoni

A causa degli elevati costi operativi e la formazione di tiosolfato come sottoprodotto, le tecnologie basate sull'utilizzo di chinone per rimuovere  $\text{H}_2\text{S}$  non sono generalmente vantaggiose per essere utilizzate quando si devono depurare piccole portate di gas.

#### *Chelated-Iron Solutions*

Le tecnologie che utilizzano soluzioni di ferro chelato (CHELATED-IRON) stanno guadagnando attenzione per la rimozione di  $\text{H}_2\text{S}$ .

Il LO-CAT® (US Filter/Merichem) e SulFerox® (Shell) sono i processi che attualmente utilizzano questa tecnologia; le reazioni redox di base impiegate per l'adsorbimento e rigenerazione sono le seguenti:

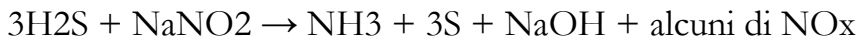


Il LO-CAT® è un processo potenzialmente interessante per le applicazioni di biogas perché ha un'efficienza del 99%, il catalizzatore è atossico e opera a temperatura ambiente, senza la necessità di riscaldamento o di raffreddamento per i mezzi adsorbenti.

I sistemi che utilizzano LO-CAT® sono consigliati, perché economici, per le strutture con più di 200kg S/giorno. I due principali costi operativi sono l'energia per le pompe e i ventilatori, il costo dei prodotti chimici e la sostituzione del catalizzatore, a causa della formazione di tiosolfato e bicarbonato (Kohl e Neilsen 1997).

#### *Other Liquid-Based Processes*

I processi che utilizzano soluzioni di nitriti sono utilizzati quando è richiesta una configurazione semplice di processo in quanto richiedono una colonna a bolle e separatore di condensa. La reazione è:



Sulfa-Check® (NL Industries, Inc) e Hondo HS-100® (Hondo Chemicals, Inc) sono due sistemi disponibili in commercio a base di nitrito e sono caratterizzati da:

- ottima efficienza in una gamma di temperature di 24°C a 43°C.
- la velocità massima superficiale del gas deve essere inferiore a 0,05 m/sec.
- sono necessari  $6.3 \cdot 10^{-6}$  litri di soluzione per m<sup>3</sup> di gas per ppm di H<sub>2</sub>S.

Si possono utilizzare anche soluzioni di permanganato di bicromato per rimuovere completamente le tracce di H<sub>2</sub>S, ma il mezzo adsorbente esausto non rigenerabile e gli elevati costi ne limitano l'uso di questo processo.

#### *Alkaline Salt Solutions [8]*

Come con i solidi alcalini, H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> reagiscono prontamente con sali alcalini in soluzione. Processi rigenerativi impiegano sali alcalini come carbonati di sodio e di potassio, fosfati, borati, così come i sali di acidi organici deboli.

#### *Caustic Scrubbing*

Le soluzioni con idrossidi sono molto efficaci per rimuovere CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, ma non sono rigenerabili. I Mercaptani che hanno legami meno forti dei mercaptidi, sono rigenerabili alle alte temperature e impianti commerciali caustici operano con questi composti. La Dow Chemical Company ha sviluppato un sistema a basso tempo di permanenza per la rimozione selettiva di H<sub>2</sub>S: prove indicano riduzione di H<sub>2</sub>S da 1000 ppm a meno di 100 ppm (in presenza di 3,5% di CO<sub>2</sub> @ 1400 m<sup>3</sup>/giorno), con un tempo di permanenza del gas di 0,02 sec, caduta di pressione di 14 kPa, e liquido in rapporto al gas di 0.004 l/m<sup>3</sup>.

#### *Other Alkaline Salt Processes*

Il processo di Seaboard(ICF Kaiser) è stata la prima applicazione commerciale di un processo liquido per la rimozione di H<sub>2</sub>S e utilizza una soluzione assorbente di carbonato di sodio con rigenerazione ad aria.

La reazione chimica è



E' stata realizzata un'efficienza di rimozione dell' 85-95% ma la comparsa di reazioni collaterali e i problemi di smaltimento dell' aria inquinata contenente H<sub>2</sub>S ne hanno limitato l'uso di questo processo.

Variazioni sul processo Vacuum Carbonate (ICF Kaiser), che impiega anche carbonati, hanno sostituito il processo Seaboard consentendo la cattura a vuoto del gas di stripping e riducendo il vapore che è necessario per la rigenerazione.

Molti altri processi che utilizzano soluzioni alcaline sono disponibili per la rimozione di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S da flussi di gas da temperatura ambiente a temperature elevate; tuttavia, la complessità di questi processi li rende poco attraenti per la rimozione di H<sub>2</sub>S da piccoli flussi di biogas.

#### *Amine Solutions [8]*

I processi liquidi con le ammine costituiscono la più grande porzione delle tecnologie di depurazione basate sui liquidi per la rimozione dei gas acidi; sono interessanti perché possono ottenere un'elevata efficienza, possono essere rigenerabili ed essere progettati solo per la rimozione dell' H<sub>2</sub>S o per la contemporanea rimozione CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S.

Gli svantaggi che si hanno usando un sistema amminico, come con la maggior parte dei sistemi a base di liquidi, sono i complicati sistemi di flusso, la formazione di schiuma, le perdite di sostanze chimiche e una spesa energetica maggiore. Le alcanolammine generalmente contengono un gruppo idrossile da un lato e un gruppo amminico dall' altro. Il gruppo idrossile abbassa la tensione di vapore e aumenta la solubilità in acqua, mentre il gruppo amminico prevede l'alcalinità necessaria per l'assorbimento di gas acidi.

Le reazioni chimiche principali che si verificano sono:



Le ammine tipicamente usate sono monoetanolammina (MEA), dietanolammina (DEA), metildietanolammina (MDEA), e diisopropanolammina (DIPA).



L'adsorbimento è tipicamente condotto ad alta pressione con recupero di calore in stripper. Soluzioni di glicole vengono impiegate anche per migliorare le caratteristiche fisiche di assorbimento dei gas acidi.

Sulfa-Scrub<sup>®</sup> (Quaker Chemical Company) è una base di triazin-assorbente sviluppato per rimuovere selettivamente H<sub>2</sub>S con il minimo effetto di corrosione e spese non elevate.

#### *Physical Solvents [8]*

L'utilizzo di solventi fisici, in cui i gas acidi sono semplicemente sciolti in un liquido e scaricati fuori per ridurre la pressione, sono stati impiegati con un successo limitato. Finché questi processi dipendono dalla gradiente di pressione, che è la forza motrice del processo, alcuni prodotti saranno inevitabilmente persi.

#### *Water Washing [8]*

I liquidi con una maggiore solubilità per CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S sono in genere scelti al posto dell'acqua, ma rispetto all'H<sub>2</sub>O hanno minor disponibilità e costi maggiori. L'assorbimento di gas acido produce mediamente soluzioni corrosive che possono essere dannose per le apparecchiature, se non controllate. La Tabella 7 indica le costanti della legge di Henry per i componenti del biogas in acqua.

**Tab 7:** Costante della legge di Henry a 25°C e 1 atm

CH <sub>4</sub>	1.5 x 10 <sup>-4</sup> M/atm
CO <sub>2</sub>	3.6 x 10 <sup>-2</sup> M/atm
H <sub>2</sub> S	8.7 x 10 <sup>-2</sup> M/atm

Come si è visto, l'H<sub>2</sub>S ha una solubilità più elevata rispetto alla CO<sub>2</sub>, ma i costi associati per la rimozione selettiva di H<sub>2</sub>S che utilizza l'acqua di lavaggio non hanno ancora mostrato competitività con altri metodi.

#### *Other Physical Solvents [8]*





Solventi, come metanolo, carbonato di propilene, e eteri di glicolpolietilene, sono usati per il miglioramento dei solventi fisici. I criteri di selettività includono solvente ad alta capacità di assorbimento, bassa reattività con apparecchiature o con altri componenti presenti nel gas e la bassa viscosità.

Il processo Selexol (Union Carbide) utilizza dimetiletere di polietilene glicole (DMPEG) come solvente puramente fisico. Nel 1992, la Union Carbide ha segnalato 53 impianti Selexol operativi, di cui 15 sono stati progettati per la rimozione selettiva di  $H_2S$  e 8 sono stati messi in servizio per la discarica dei gas di depurazione. Come l'acqua di lavaggio, il costo per la rimozione selettiva di  $H_2S$  non lo rende ancora competitivo e questo processo sarà probabilmente preso in considerazione solo per le applicazioni in cui si desidera l'aumento di metano (e Wellinger Linberg 2000).

#### *Membrane Processes [8].*

L' $H_2S$  può essere separato utilizzando una membrana semipermeabile. Le membrane possono operare con diversi gradi di permeazione, attraverso una sottile membrana, in funzione della pressione parziale; per questo motivo il raggiungimento del 100% di efficienza di rimozione non è raggiungibile.

Esistono due tipi di sistemi di membrana:

- alta pressione, con fasi gassosa su entrambi i lati,
- bassa pressione, con fase liquida assorbente su un lato.

Le Membrane non sono generalmente utilizzate per la rimozione selettiva di  $H_2S$  da biogas, ma stanno riscuotendo interesse perché si hanno un minor investimento di capitale, facilità il funzionamento, basso impatto ambientale, capacità di disidratazione del gas e alta affidabilità.

Kayhanian e colline (1987) hanno studiato membrane di depurazione ad alta pressione in particolare per la depurazione di gas ottenuto da digestore anaerobico. Le membrane di acetato di cellulosa che operano a  $25^\circ C$ , 550 kPa, e una fase di taglio (rapporto tra l'aliquota del flusso di permeazione e l'aliquota del flusso di non permeazione) di 0,45, ha ottenuto un rendimento migliore per la rimozione di  $CO_2$  e  $H_2S$ , riducendo  $H_2S$  da 1000 ppm a 430 ppm ( Kayhanian e Colline 1988). Recentemente sono stati sviluppati processi a membrana con bassa pressione del gas-liquido, tale da ottenere biogas operando intorno a pressione atmosferica e  $25^\circ C$ - $35^\circ C$ . Prove indicano che la concentrazione iniziale del 2% di  $H_2S$  può essere ridotta a meno di 250 ppm utilizzando NaOH o cristalli per il liquido.



## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] Biofuels for Fuel Cells, P. Lens, P. Westermann, M. Haberbauer, A. Moreno (Eds.), IWA Publishing, pp 495-508 (2005)
- [2] <http://www.assind.pc.it/documentazione/Piccinini-23-02-06.pdf>
- [3] [http://www.technicalpartners.it/AREA\\_INGEGNERIA/FONTI\\_RINNOVABILI/12%20Depurazione%20del%20biogas.doc](http://www.technicalpartners.it/AREA_INGEGNERIA/FONTI_RINNOVABILI/12%20Depurazione%20del%20biogas.doc)
- [4] Fuel Cell Handbook 6th ed. EG&G Technical Services, Inc. under contract of US Department of Energy (2002), Iaquaniello (2006), A. Moreno, R. Bove, P. Lunghi, N.M. Sammes, Hightemperature fuel cells, in Biofuels for Fuel Cells, P. Lens, P. Westermann, M. Haberbauer, A. Moreno (Eds.), IWA Publishing, pp. 313-348 (2005); F. Accettola, M. Haberbauer, Control of siloxanes, in Biofuels for Fuel Cells, P. Lens, P. Westermann, M. Haberbauer, A. Moreno (Eds.), IWA Publishing, pp. 445-454 (2005)
- [5] Trogisch & Baaske, 2004
- [6] Assessment of Fuel Gas Cleanup Systems for Waste Gas Fueled Power Generation, Report of Electric Power researcher institute
- [7] Anaerobic digestion of agro-industrial wastes: information networks, technical summary on gas treatment, ad-nett project fair-ct96-2083 (dg12-ssmi)
- [8] REMOVAL OF HYDROGEN SULFIDE FROM BIOGAS USING COW-MANURE COMPOST, Master degree Thesis of Steven McKinsey Zicari, January 2003
- [9] The Use of Iron Chlorides to Control Hydrogen Sulfides, ORCA Water Technologies, LLC, Service Bulletin 103,
- [10] Connelly GPM, Inc. (<http://www.connellygpm.com/ironsponge.html>)

## ALLEGATO 2

### STAZIONE SPERIMENTALE DEI MICROREATTORI

Il Microactivity Reference System V-5 della PID Eng&Tech è una stazione sperimentale da laboratorio costituita da un microreattore automatizzato e controllabile tramite computer per test su catalizzatori. Le Figure che seguono mostrano il Microactivity Reference System.



Figura 4 – Visione anteriore

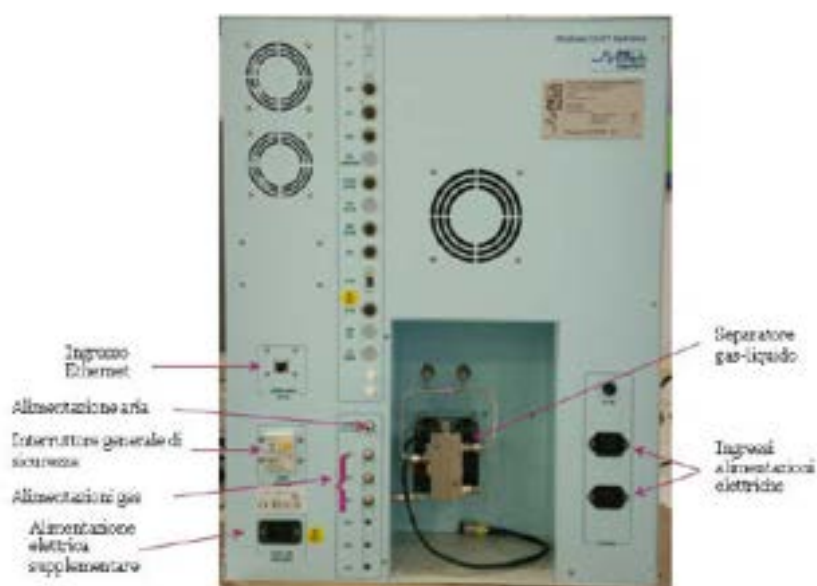


Figura 5 – Visione posteriore

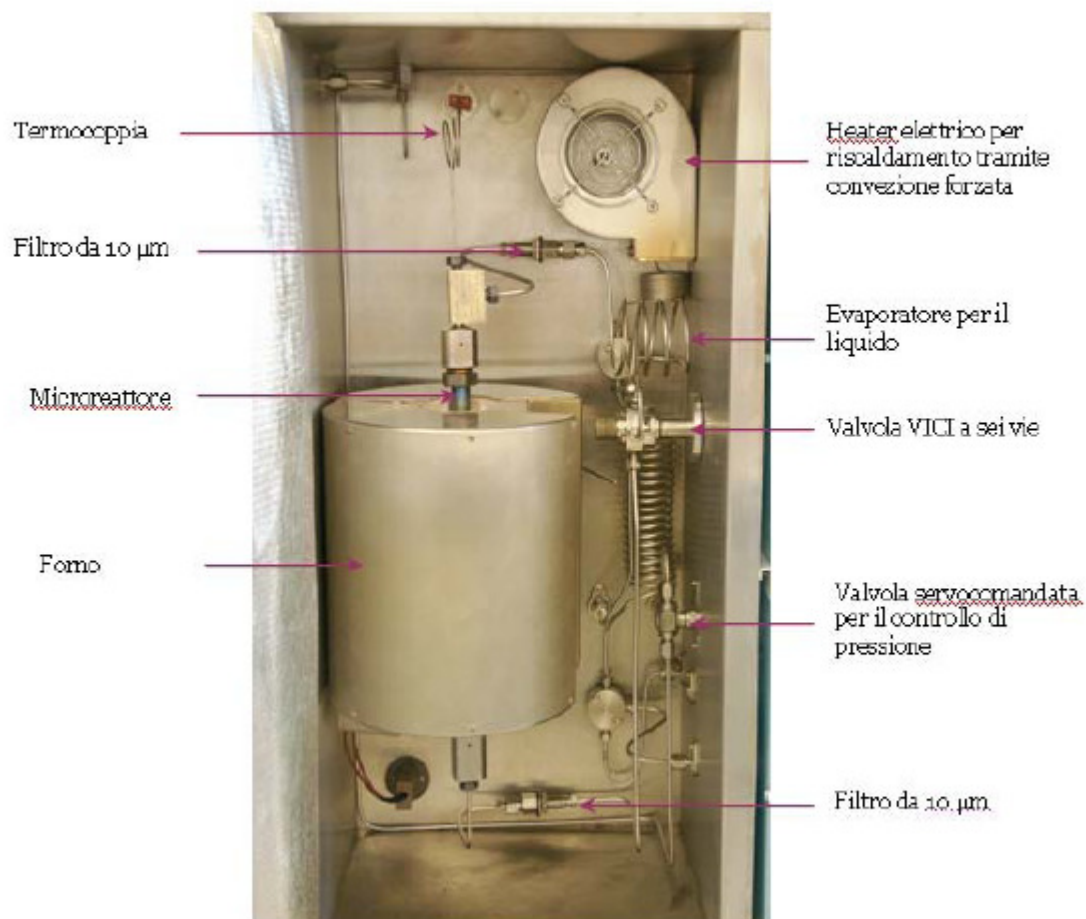


Figura 6 – Hot box

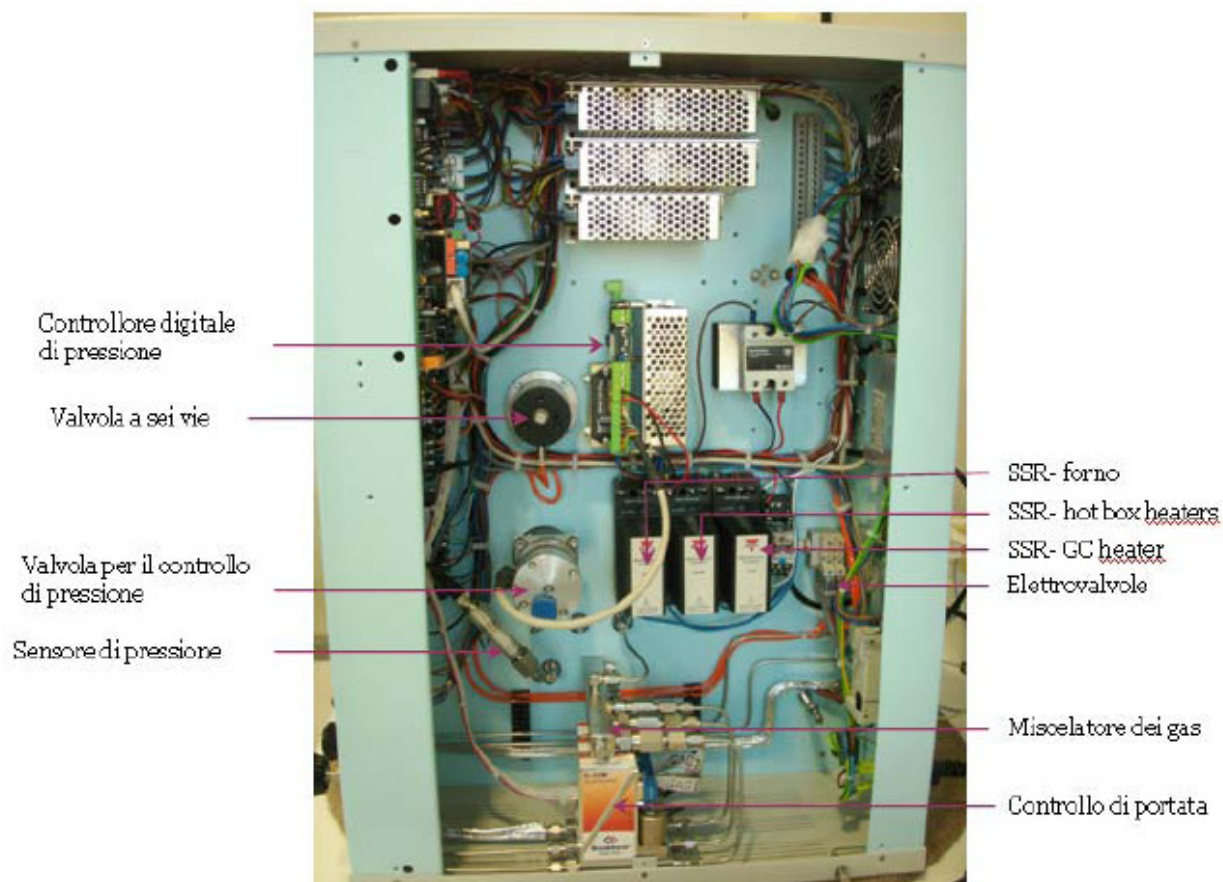


Figura 7 – Pannello elettronico

L'apparecchiatura utilizzata è dotata di 6 linee indipendenti per l'alimentazione dei gas: le correnti gassose vengono miscelate prima di entrare nell'hot box. All'interno dell'hot box è anche presente un evaporatore per una eventuale alimentazione liquida, costituito da un serpentino investito da una corrente di aria calda generata da un fan.

Una volta preriscaldato, il gas passa in una valvola a sei vie attraverso la quale può o entrare nel reattore o andare direttamente nella linea di uscita, by-passando quindi il reattore stesso.

Prima di entrare nel reattore, che è posto all'interno di un forno, il gas passa in un filtro, che ha la funzione di proteggere le valvole da impurezze. All'uscita dal reattore, il gas, contenente i prodotti di reazione, passa in un altro filtro, analogo al precedente, entra nuovamente nella valvola a sei vie e quindi va al separatore gas-liquido situato all'esterno dell'hot box, nella parte posteriore dell'apparecchiatura.

Il gas uscente dal separatore viene quindi reintrodotta nella hot box e diretto verso il sistema di controllo di pressione; esce quindi dalla stazione di prova e viene veicolato verso i successivi dispositivi di misurazione e di analisi eventualmente presenti a valle della stessa. In figura 8 è riportato lo schema dell'apparecchiatura.

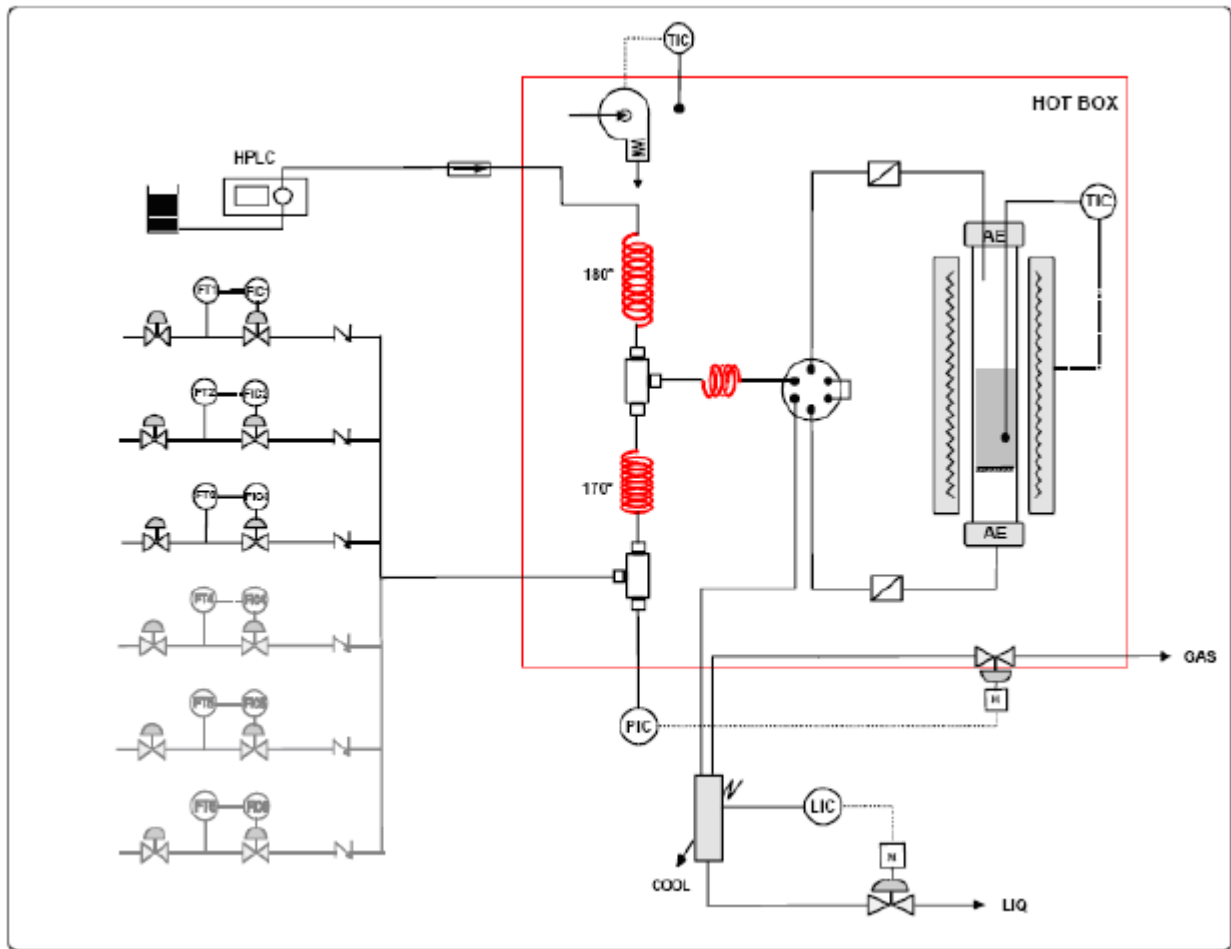


Figura 8 – Schema dell'apparecchiatura

Il cuore del sistema consiste in un reattore tubolare a letto fisso (Figura 9), le cui caratteristiche meccaniche sono riportate in Tabella.



Figura 9 - Microreattore con cestello per il catalizzatore, porous plate e termocoppia.

All'interno del reattore è posto un cestello per il catalizzatore, della lunghezza di 107 mm e del diametro interno di 9 mm, contenente un porous plate da 2 $\mu$ m.

In testa al reattore è presente una termocoppia di tipo K (Chromel (Ni-Cr)(+)/Alumel (Ni-Al)(-)) che misura la temperatura all'interno del letto catalitico.

Tab. 8: Specifiche meccaniche del reattore

Lunghezza	305 mm
Diametro esterno	19 mm
Diametro interno	13 mm
Materiale	Hastelloy C-276
Volume interno	40,5 ml
Tmax	> 1000°C
Pmax	100 bar



Il reattore viene posizionato in un forno, costituito da un telaio di acciaio inox 304, al cui interno sono collocati una resistenza elettrica per il riscaldamento e del materiale refrattario. La massima temperatura di lavoro è superiore ai 1000°C.

Il controllo di pressione viene effettuato tramite una valvola a spillo servo comandata, che resiste ad una pressione massima di 100 bar. Come si può vedere dallo schema di Figura 8, la misura di pressione viene fatta all'ingresso della miscela gassosa nell'hot box, mentre la regolazione viene fatta subito prima dell'uscita della corrente gassosa dall'hot-box.

Il Microactivity Reference System gestito da un software chiamato Process@, che permette di registrare i dati, come temperature del reattore e dell'hot-box (sia i valori di set-point, che quelli effettivi), le portate delle correnti in ingresso (valori di set-point e valori effettivi) e la pressione che si desidera avere all'interno dell'apparecchiatura, e permette l'inserimento dei vari set-point, l'apertura e la chiusura della porta dell'hot-box e del forno, l'attivazione o meno del by-pass e l'attivazione della cella Peltier.

Il Microactivity Reference System è anche dotato di un touch screen (Figura 10) dal quale è possibile inserire i valori di set point per le varie variabili, aprire e chiudere la porta dell'hot-box e del forno, attivare il by-pass e la cella Peltier.



**Figura 10 - Touch screen del Microactivity reference system.**





ALLEGATO 3

Sigla	Contaminante rimosso	Tipologia	Umidità richiesta	Temperatura ottimale	Dimensione	Note specifiche	N campioni
Dopetac sulfio 100 4 mm	Composti dello zolfo	Carboni attivi	>60% (anche a saturazione)	>20°C	4 mm	Richiesta ossigeno: O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> S=1:1	1 - 40 g
NORIT ROZ3	Composti dello zolfo	Carboni attivi impregnati	40% - 80%	<100°C	3 mm	O <sub>2</sub> pari ad almeno due volte H <sub>2</sub> S	1 - 40 g
NORIT RGM3	Composti dello zolfo	Carboni attivi impregnati	0 - 95 %	<100°C	3 mm	Non necessita di ossigeno	1 - 40 g
NORIT RX1 <sup>®</sup>	Composti dello zolfo	Carboni attivi impregnati	> 40% (no condensa)	<100°C	1 mm	Terza alternativa per la desolfurazione	1 - 40 g
NORIT RB1 <sup>®</sup>	Silossani		< 60%	<100°C	1 mm		1 - 40 g
NORIT RBAAL <sup>®</sup>	HCl e HF	Carboni attivi impregnati	> 30% (no condensa)	<100°C	1 mm		1 - 40 g
Multisorb DS SH4	Composti acidi	Carboni attivi impregnati con composti alcalini	Bassa	Ambiente	3x5 mm		1 - 40 g
SICAV 5130x <sup>®</sup>	Composti acidi e maleodoranti (H <sub>2</sub> S, HCL, HF)	Carboni attivi impregnati all'8% con KOH	La più bassa possibile	Ambiente o poco più alta	3 mm	Non c'è necessità di O <sub>2</sub> , valutare dispositivo per rimozione polveri di carbone trascinante con il flusso.	1 - 40 g
SOLCARB <sup>™</sup> K53	Composti dello zolfo	Carboni attivi impregnati	Sia alta che bassa	richiesta T>10°C	3x5 mm	Eccesso di ossigeno richiesto, deve essere 1,8 volte quello necessario per la reazione H <sub>2</sub> S → H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Dal grafico inviato, l'assorbimento risulta aumentare al crescere dell'umidità relativa.	1 - 40 g
ENVIROCARB AP3-60 <sup>®</sup>	Oli		Nessuna indicazione	Simulazioni effettuate a 50°C	3 e 4 mm		1 - 40 g
STIX 4mm	Gas acidi e composti dello zolfo	Carboni attivi impregnati	>40% (no condensa)	Simulazioni effettuate a 50°C	4 mm	O <sub>2</sub> almeno 1,8 volte il rapporto stechiometrico rispetto a H <sub>2</sub> S	1 - 40 g
SERTECO 360C3					3x5 mm		1 - 40 g
NORIT RGM1	Composti dello zolfo e mercaptani	Carboni attivi impregnati			1 mm		
NORIT RGM3	Composti dello zolfo e mercaptani	Carboni attivi impregnati			3 mm		2
SYLOBEAD MS C 542	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	Setacci molecolari			2,5 - 5		1
SYLOBEAD MS C 522	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	Setacci molecolari			1,6 - 2,5		1
SYLOBEAD MS C 534	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	Setacci molecolari			1,6 - 2,5		1
SYLOBEAD MS C 544	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	Setacci molecolari			1,6 - 2,5		
SELEXORB COS	H <sub>2</sub> S	Carboni attivi (Adsorbenti - zeolite allumina)				Rigenerabile	1 - 1 kg



Varian SpA  
Via F.lli Varian 54  
10040 LERMA - TORINO  
Tel. +39 011 9979111  
Fax +39 011 9979138

**\*\* DOCK \*\***

4

NUMERO DI SPEDIZIONE:  
**312367457**

PAGINA 1 di 1

**FATTURATO:**  
1010531  
ENEA C.R.E. CASACCIA  
API - UGA  
VIA ANGUILLARESE 301 - S.P. 113  
100123 S. MARIA DI GALERIA - RM

**SPEDITO:**  
1010531  
ENEA C.R.E. CASACCIA  
API - UGA  
C.A. DOTT.SSA A. GIANNINI  
VIA ANGUILLARESE 301 - S.P. 113  
100123 S. MARIA DI GALERIA - RM

\*RM\*

\*00123\*

\*312367457\*

QUESTE APPARECCHIATURE HANNO LA LICENZA PER ULTIMA DESTINAZIONE IT Italia				
VEETTORE DHL	TERMINO COMMERCIALI DDP FRANCO DESTINO	DATA DI VENDITA 01.10.2008	NUMERO D'ORDINE 320478619	DATA DI SPEDIZIONE 25.11.2008
MEZZO DI SPEDIZIONE VEETTORE	REF. SERVIZIO CLIENTI Anna Colletto	NUMERO DI COLLI 2	PESO LORDO 19.000 KG	PESO NETTO
ORDER TYPE ZIB		PRIORITY 13	TERMINI DI SPEDIZIONE	REFERIMENTO CLIENTI 539/2008/548

PO 21124577

VOCE	CODICE/DESCRIZIONE	QTA ORDINATA	QTA CONSEGNATA	QTA QUESTA CONSEGNA	DA SPEDIRE SCADUTO
1	VCPPACKAGE01 VCP INSTRUMENTS MAGAZZINO - Bw = CODICE DOGANALE 9027801700 PAESE DI ORIGINE IT	1,00	0,00	1	0,00
2	GC08098681 CP 4900 MICRO GC DMD QUAD GC08098681 MAGAZZINO = 700 Bw = VCP CODICE DOGANALE 90372000 PAESE DI ORIGINE NL	1,00	0,00	1	0,00
3	395000895 Gulake SW w/Varian GC Crt. 1 Int. MAGAZZINO = 700 Bw = CSB CODICE DOGANALE 8523407020 PAESE DI ORIGINE MS	1,00	0,00	1	0,00

CONTRIBUTO CONAI AMBIENTALE ASSOLTO

**CONSEGNA COMPLETA PER TUTTO L'ORDINE? => SI**

*Illecito 30/11/2008 4-250*  
*di via, via, via*  
*MEZZO DI SPEDIZIONE DA SCELGERE*

