POLITECNICO DI TORINO

Corso di laurea magistrale in ingegneria dei materiali funzionali



Analisi sperimentale delle performance di materiali commerciali per la purificazione del biogas

Relatrice

Dr. Gandiglio Marta

Correlatore

Prof. Lanzini Andrea

Prof. Santarelli Massimo

Dott. Rozzi Elena

Candidato Giacalone Luca

Abstract

Gli argomenti trattati in questo elaborato si posizionano all'interno del progetto europeo Waste 2 Watts (W2W), il cui obiettivo consiste nello sviluppare un sistema di purificazione del biogas per poterlo utilizzare nello sviluppo di energia tramite celle combustibili. W2W punta ad impianti di piccola dimensione, alimentati per esempio dalla digestione anaerobica di rifiuti zootecnici, per cui è necessario riuscire a mantenere bassi i costi e avere una semplice realizzazione. In questo panorama, il Politecnico di Torino, l'istituto ENEA e l'istituto PSI sono stati chiamati a testare e verificare dei materiali per la rimozione degli inquinanti presenti nel biogas, principalmente H₂S, CH₄S e COS, in modo da poterlo utilizzare come combustibile. La scelta iniziale dei materiali è stata effettuata tra quelli già prodotti e utilizzati per la rimozione di gas contenenti zolfo.

Il lavoro svolto dal Politecnico di Torino si concentra sulla rimozione dell'H₂S da un flusso gassoso che simula la composizione del biogas, principalmente metano e anidride carbonica. Sperimentando i vari materiali selezionati con differenti composizioni del flusso gassoso si è ricercata la combinazione più efficiente nella rimozione dell'inquinante. L'effetto dell'ossigeno e del vapore acqueo all'interno del flusso sono stati studiati nel dettaglio in quanto normalmente presenti nel biogas e in quanto membri attivi nella purificazione. In questo elaborato verranno riportati e approfonditi solo i risultati riguardanti i due materiali più performanti tra quelli testati, ovvero il Norit RGM 3 e il SulfaTrap R7H. Di questi due materiali vengono riportate anche le analisi composizionali svolte dal Politecnico di Torino e dall'Istituto ENEA per una maggiore comprensione del loro funzionamento. È presentato inoltre un riassunto della letteratura esistente su questo argomento che ha due scopi: spiegare il funzionamento dei materiali testati e motivare la scelta dei parametri di processo selezionati. Inoltre verranno confrontati i valori della letteratura coi nostri risultati delle analisi BET, delle capacità di adsorbimento a saturazione e a breakthrough che rappresentano i risultati più rilevanti in questa applicazione, verificando così l'attendibilità dei nostri risultati e l'efficienza dei materiali selezionati. Una volta svolto il confronto con la letteratura verrà selezionato il materiale più performante nella rimozione dell'H₂S che dovrà successivamente essere testato anche per la rimozione degli altri inquinanti in quanto la speranza è quella di trovare un unico materiale in grado di rimuovere tutte le sostanze a base zolfo. Inoltre anche il costo del materiale stesso e le condizioni in cui funziona, in modo da non aver bisogno di pretrattamenti, dovranno essere ottimali per soddisfare tutte le richieste del progetto W2W.

Il Norit RGM 3, come vedremo, si presenterà come il migliore candidato sia per l'elevata capacità di rimozione dell'H₂S, fino al 18,53% riferito ai grammi di H₂S rimossi rispetto ai grammi di materiale adsorbente utilizzato, sia per la sua capacità di dare il massimo delle prestazioni in ambiente umido e aerobico, ovvero così come arriva il biogas. Esso è anche coerente con la letteratura presente, anche se con rendimenti più elevati, e possiede la maggior area superficiale specifica.

RINGRAZIAMENTI

Vorrei dedicare un ringraziamento speciale alla professoressa Gandiglio Marta per avermi guidato nell'esperienza in laboratorio e soprattutto per avermi assistito nella stesura della tesi. Inoltre ringrazio la dottoranda Rozzi Elena per avermi affiancato durante tutte le ore di laboratorio e per avermi insegnato ad utilizzare il banco di prova.

Sommario

Elenco figure e tabelle
1. Introduzione
1.1 Contesto energetico globale
1.2 II Biogas
1.3 Progetto Waste2Watts
2. Stato dell'arte della purificazione del biogas
2.1 I substrati
2.2 L'impregnante
2.3 Meccanismo di reazione14
2.4 Capacità di adsorbimento in letteratura17
3. Set-up sperimentale
3.1 Descrizione del banco di prova22
3.2 Procedura di test
4. Risultati
5. Discussione
6. Conclusione
7. Bibliografia

Elenco figure e tabelle

Figura 1 Reazione tra un gruppo funzionale superficiale del carbone attivo e l'H2S, [7]	8
Figura 2 Variazione nella rimozione dell'H2S in presenza o meno dell'O2 su carboni attivi non impregnati,	,
[7]	8
Figura 3 Analisi termogravimetrica (a), Derivata dell'analisi termogravimetrica (b), monitoraggio del segn dell'SO4 nel flusso in uscita tramite uno spettrometro di massa (c). Rampa di temperatura = $+10^{\circ}$ C/min d 0° C a 600°C [10]	iale Ja 10
Figura 4 Parte alta: Variazione del tasso di adsorbimento in base alla temperatura. Parte centrale: test a lunga percorrenza e a più riprese sul tasso di rimozione dell'H2S. Parte bassa: monitoraggio della concentrazione dell'SO2 [10]	11
Figura 5 Analisi BET in differenti condizioni, rigenerazione a 600°C. (a) pori al di sopra dei 2 nm, [10] Figura 6 Analisi BET in differenti condizioni di composizione, [10]	. 12 . 12 . 12
Figura 7 Influenza dei parametri di processo sulla rimozione dell'H2S, (a) composizione, (b) GHSV, (c) umidità, (d) temperatura, [6]	. 13
Figura 8 Schematizzazione del meccanismo di reazione [6]	14
Figura 9 Curva di adsorbimento dell'H2S su diversi campioni, [10]	. 17
Figura 10 Sensore per la lettura dell'H ₂ S	. 21
Figura 11 Pulsantiera frontale del macchinario Figura 12 Pannello di controllo dell'elettrovalvola Figura 13 Schema rannocontativo del macchinario, in blu abbiamo il porcorro coguito dai gas, in azzurro	. 22 . 22
linea dell'aria/ N_2 per la pulizia, in rosso le linee umide, in giallo le linee secche, i cerchi verdi sono le valvo	ole
per i bypass e i cerchi neri sono le valvole per la verifica dell'umidità	. 23
Figura 14 P&I del banco di prova	. 24
Figura 15 Retro del macchinario	. 25
Figura 16 Retro del macchinario con direzione dei flussi	. 27
Figura 17 Reattore con copertura, a sinistra, e senza copertura, a destra	. 28
Figura 18 Le schede di dialogo di FlowView, una per ogni flusso	. 30
Figura 19 Schermata di FlexLogger	. 31
Figura 20 Curve isotermiche ricavate dal Norit RGM 3, in blu l'adsorbimento e in arancione il desorbimen	1to
Figura 21 Curve isotermiche ricavate dal SulfaTrap R7H, in blu l'adsorbimento e in arancione il desorbimento	. 33
Figura 22 Immagini al SEM del Norit RGM 3, a) ingrandimento 200x, b) ingrandimento 1000x, [16]	. 34
Figura 23 Immagini al SEM del SulfaTrap R7H, a) ingrandimento 200x, b) ingrandimento 1000x, [16]	. 34
rigura 24 Grafico con tutti i test effettuati sui suifa rap R/H, test 15 azzurro, test 16 arancione, test 17 grigio, test 18 giallo, test 19 blu, test 20 verde Figura 25 Grafico con tutti i test effettuati sul Norit RGM 3, test 6 azzurro, test 7 arancione, test 8 grigio,	. 41
test 9 giallo, test 10 viola, test 14 verde, test 21 rosso	. 49 5
Tabella 2 Report delle capacità di adsorbimento a saturazione e a breakthrough Tabella 3 Analisi BET in differenti casi post mortem	. 19 . 50

Sigle

Waste 2 Watts (W2W) Carboni attivi (AC) Solfuro di idrogeno (H₂S) Metilmercaptano (CH₄S) Solfuro di carbonile (COS) Mass Flow Controller (MFC) Gas Hour Space Velocity (GHSV) Umidità relativa (RH) Capacità di adsorbimento (ads.CAP) Saturazione (SAT) Breakthrough (BT) Brunauer Emmett Teller (BET) Spettroscopia elettronica a raggi X (XPS) Microscopia a scansione elettronica (SEM) Spettroscopia a dispersione di energia (EDS) Desorbimento a temperatura programmata (TPD) Lunghezza fratto diametro (L/D) Non determinato (N/D)

1. Introduzione

1.1 Contesto energetico globale

In un mondo abituato ormai da decine di anni all'utilizzo dei combustibili fossili, l'utilizzo e l'implemento delle fonti energetiche rinnovabili e/o alternative è diventato fondamentale. L'inquinamento generato dalla combustione dei combustibili fossili è molto variegato e spazia dalle polveri sottili ai gas con effetto serra e questo, insieme ad altre cause, sta portando a grossi cambiamenti climatici. Per riuscire a contenere e mitigare l'effetto del surriscaldamento terrestre bisognerà, nel prossimo futuro, investire molto nelle fonti energetiche a zero emissione di carbonio. L'energia solare, nucleare, eolica, idroelettrica e geotermica sono ottime candidate per iniziare un percorso verso l'abbattimento delle emissioni, ma in questo panorama va tenuto in considerazione anche il biogas generato dai rifiuti organici se non utilizzato nei normali processi di combustione.

1.2 Il Biogas

Il biogas consiste in un mix di metano e anidride carbonica principalmente e viene liberato da dei batteri specifici come prodotto di scarto della loro digestione. I rifiuti organici possono essere utilizzati come nutrimento per i batteri e il biogas emesso può facilmente essere raccolto. Trattandosi essenzialmente di metano, il biogas può essere adoperato negli attuali macchinari e trasportato utilizzando le vie di distribuzione già esistenti, inoltre la sua combustione porta a delle emissioni a contenuto neutro di carbonio. Per tutte queste ragioni negli ultimi anni il numero di impianti di produzione, raccolta e utilizzo sono di molto aumentati [1]. In tale contesto emerge la possibilità di produrre ed utilizzare il biogas in piccoli e medi impianti isolati rispetto ai grandi centri di produzione come fonte energetica, in particolar modo per aziende agricole e zootecniche. Il problema dell'utilizzo del biogas consiste nella sua bassa qualità e nella presenza di differenti inquinanti che ne limitano il possibile utilizzo. Nascono così le tecnologie di upgrading e cleaning del biogas, ovvero tutti quei processi atti a purificare ed aumentare la qualità del biogas in modo da renderlo utilizzabile come combustile, dalla normale combustione per la produzione di energia elettrica e calore, alle più recenti celle combustibili, su cui si incentra questo elaborato. Nel normale funzionamento di una cella combustibile si è notato che l'H₂S, il CH₄S e il COS rappresentano i tre inquinanti maggiormente dannosi e presenti nel biogas, motivo per cui sono stati messi al centro dello sviluppo di nuove tecnologie per la loro rimozione [2]. Nello specifico, la composizione tipica del biogas è riportata nella seguente Tabella 1:

	CH ₄	CO ₂	O ₂	RH	H_2S	COS	CH ₄ S
Contenuto	50-70 %	30-50 %	0-1 %	30-50 %	0-100 ppm	0-50 ppm	0-1 ppm
Fonte	[1]	[1]	[1]	[1]	[1]	[3]	[4]

Tabella 1 Composizione tipica del biogas

1.3 Progetto Waste2Watts

Il progetto Waste2Watts [5] è un progetto su base europea che ha l'obbiettivo di sviluppare impianti di purificazione del biogas su piccola scala per l'utilizzo del biometano nelle celle combustibili. Dato lo scopo finale del progetto la scelta è ricaduta sui sistemi con materiali adsorbenti e da qui nasce la ricerca del miglior sistema per la rimozione degli inquinanti. Il Politecnico di Torino (PoliTo), il Paul Scherrer Institute (PSI) e l'istituto ENEA hanno proprio il compito di trovare i migliori materiali possibili per la rimozione dei tre inquinanti più dannosi, che ricordiamo essere l'H₂S, il CH₄S e i COS. Per semplificare lo studio, ognuno dei tre istituti è partito dall'analisi di un diverso inquinante e nel caso del PoliTo si è iniziato dall'H₂S che sarà quindi preso in esame in questa trattazione. I materiali selezionati per essere testati sono: Envirocarb stix 4 MM, Norit RGM 3, SulfaTrap R7H e il Biocustom Ferro Idrossido che sono materiali disponibili a livello commerciale e utilizzati per la rimozione di inquinanti a base zolfo e di cui le aziende produttrici ci hanno fornito una quantità sufficiente a svolgere i nostri test.

Questo lavoro punta principalmente all'esposizione dei risultati ottenuti in laboratorio presso l'Environment Park a Torino e al loro confronto con i dati presenti in letteratura. Per fare ciò verrà descritto nel dettaglio il funzionamento del macchinario con cui abbiamo simulato la composizione del biogas e la purificazione tramite materiali adsorbenti e verrà illustrata la metodologia con cui sono stati svolti i test. Oltre alla raccolta dei dati già presenti a riguardo, sfrutteremo la letteratura anche per motivare la scelta dei parametri operativi utilizzati e per motivare l'utilizzo degli ossidi metallici come elemento attivo della purificazione del biogas. Infine, grazie al confronto dei risultati, cercheremo di capire l'affidabilità dei dati da noi ottenuti e se i materiali da noi testati sono effettivamente validi e prestazionali per essere degli ottimi candidati al fine del progetto Waste2Watts [5].

2. Stato dell'arte della purificazione del biogas

La letteratura scientifica presente sul *cleaning* del biogas per il suo utilizzo nelle celle combustibili è abbastanza vasta e in linea di massima recente. Nell'ottica di un utilizzo per piccoli e medi impianti si sono ricercati metodi semplici ed economici per realizzare la purificazione. La maggior parte dei sistemi sviluppati si basano su materiali adsorbenti in grado di reagire, a temperatura ambiente, con l'inquinante preso in considerazione in modo da sviluppare prodotti non dannosi per la cella combustibile, o su processi criogenici, nel caso di impianti su larga scala. Questi materiali adsorbenti sono formati da un substrato, altamente poroso per massimizzare l'area di contatto tra il gas e il materiale, e da un'impregnante, solitamente un ossido metallico, che agisce come sito attivo per la reazione di rimozione dell'inquinante. Alcuni substrati, tra cui i carboni attivi e l'allumina, possono anche prendere parte alla reazione e migliorare quindi le prestazioni del semplice impregnante disperso su un substrato inerte [5]-[6]. Per ottimizzare questo passaggio senza l'utilizzo di energia o tecnologie troppo dispendiose, sono stati studiati i parametri della reazione di rimozione, ovvero la temperatura, l'umidità, la presenza o meno dell'ossigeno e la pressione, o più in generale il GHSV. Anche se le informazioni riportate sono molto varie, la letteratura concorda che: la presenza di umidità intorno al 50%, la presenza di ossigeno di circa l'1% e la temperatura intorno ai 50°C sono le migliori condizioni possibili per avere il massimo grado di efficienza del processo [5]-[7]. Ovviamente tutto ciò va tarato sul fatto che l'impregnante è un ossido metallico o una serie di ossidi metallici affiancati l'un l'altro, principalmente rame, magnesio, zinco, calcio e potassio[8]-[9]-[10]-[11]. La letteratura si esprime anche sugli impregnanti, andando a studiare differenti composizioni e metodi di preparazione per depositarli sui substrati, oltre alla spiegazione chimica del loro funzionamento in quest'ambito. Il valore fondamentale per comprendere l'effettivo rendimento di un materiale adsorbente è la capacità di adsorbimento, a saturazione o a breakthrough, che identifica la quantità di materiale inquinante rimosso per ogni grammo di materiale adsorbente. Con punto di breakthrough si intende il momento in cui la concentrazione di un determinato composto supera un valore limite, nel nostro caso quando la quantità di H₂S presente nel flusso in uscita supera l'1% della concentrazione in ingresso, di conseguenza quando si parla di capacità a breakthrough significa che vengono presi in considerazione solo i dati raccolti dall'inizio del test fino al punto di breakthrough per calcolare la capacità.

2.1 I substrati

Il substrato rappresenta il supporto, solitamente molto poroso ed economico, che viene utilizzato per massimizzare l'area superficiale specifica e la dispersione dell'elemento realmente attivo durante la rimozione dell'H₂S; può comunque prendere parte alle reazioni anche se non è il suo scopo principale. In letteratura i substrati maggiormente utilizzati sono: i carboni attivi [7], Al₂O₃[6], differenti specie a base di silicio[9], la grafite e la grafite ossidata [1], i Metallic Organic Framework [1] e le zeoliti [13]. Nel nostro studio sono stati presi in considerazione i due materiali più promettenti, ovvero il Norit RGM 3, che è un carbone attivo, e il SulfaTrap R7H, che è un'allumina. Il parametro principale di ogni substrato è la sua area superficiale specifica, di solito calcolata tramite il metodo BET e la sua dispersione dimensionale dei pori, nel nostro caso sempre al di sotto dei 50 nm ovvero mesopori e micropori.

I carboni attivi presi in considerazione per questo tipo di impiego possiedono un'area superficiale specifica compresa tra i 500 m²/g e i 2500 m²/g [14] e hanno una dimensione media dei pori che oscilla tra 1 nm e 5 nm[7]-[9], mentre l'allumina ha un'area superficiale specifica compresa solitamente tra i 100 m²/g e i 300 m²/g [15] e una dimensione media dei pori che oscilla tra i 5 nm e i 10 nm[6]. Oltre a questi parametri però, è stata studiata anche la semplicità di impregnazione e il loro contributo in maniera attiva nel processo di rimozione dell'H₂S. I carboni attivi presentano dei gruppi funzionali superficiali a base di doppi legami che gli permettono di legare facilmente l'impregnante e di partecipare attivamente all'ossidazione dell'H₂S[7], un esempio di questa reazione è presentato nella **Figura 1** in cui si nota come i legami C=C e C=O portano alla formazione dei legami O-S-O e C-S che daranno successivamente zolfo elementare e solfati:



Figura 1 Reazione tra un gruppo funzionale superficiale del carbone attivo e l'H2S, [7]

Data l'importanza dei gruppi funzionali superficiali, è importante che i carboni attivi non subiscano trattamenti termici che potrebbero degradare i doppi legami. Ulteriore punto a favore dei carboni attivi è l'influenza che possiede l'O₂ nel meccanismo sopracitato in quanto esso facilità la rottura dei doppi legami, oltre che impattare positivamente sul funzionamento dell'impregnante come vedremo in seguito. Nella **Figura 2** possiamo notare come la presenza dell'O2 migliori il tasso di rimozione dell'H2S e diminuisca lo sviluppo dell'SO₂, indice del maggior rilascio di zolfo elementare.



Figura 2 Variazione nella rimozione dell'H2S in presenza o meno dell'O2 su carboni attivi non impregnati, [7]

Per quanto concerne l'allumina, possiamo affermare che la presenza in grandi quantità di gruppi OH presenti in superficie fornisce moltissimi punti d'attacco per l'impregnante [6]. Anche se la sua area superficiale è inferiore rispetto ai carboni attivi rimane un'ottima scelta per questo tipo di utilizzo in quanto, sempre grazie ai gruppi OH, l'allumina è in grado di ossidare direttamente l'H₂S portando

alla formazione di gruppi HS⁻, ma il dettaglio di questa reazione la vedremo successivamente quando spiegheremo il meccanismo di reazione tra l'H₂S e l'impregnante metallico.

2.2 L'impregnante

Grazie alle analisi EDS effettuate dal gruppo ENEA[16] sui materiali presi in considerazione, Norit RGM3 e SulfaTrap R7H, sappiamo che l'impregnante maggiormente presente in entrambi i casi è il rame (Cu) seguito poi dal magnesio (Mg) nel caso del SulfaTrap R7H e dal calcio (Ca) nel caso del Norit RGM 3. Partiamo dall'esporre i risultati ottenuti nel caso di carboni attivi impregnati con Cu e Mg[10], le condizioni dei test effettuati sono le seguenti: pressione di 1 atm, temperatura pari a 30°C, RH = 50%, concentrazione iniziale dell'H₂S di 100 ppmv, concentrazione iniziale dell'O₂ di 2500 ppmv, GHSV pari a 25500 h⁻¹ e il breakthrough è stato fissato al 5%. Le sigle Cu5.0, Cu2.5Mg2.5, Cu5.0 che compariranno indicano il carico percentuale in peso del metallo aggiunto ai carboni attivi nei vari campioni. L'utilizzo di H₂O e O₂ è motivato dallo studio della letteratura che ha dimostrato che la presenza di questi due componenti migliori di molto le prestazioni, nello specifico vedremo il loro inserimento nel meccanismo di reazione. Le analisi effettuate vengono di seguito riportate:

- 1. Analisi XPS sul campione vergine: alta presenza di ossidi metallici, il Cu e l'Mg caricati si legano all'ossigeno e non rimangono come ioni
- 2. Analisi XPS post mortem: da cui osserviamo il maggior sviluppo di solfati rispetto allo zolfo elementare o in composti organici quando viene usato l'impregnante, es. CuS
- 3. Analisi SEM/EDS sul campione vergine: si nota un'ottima dispersione dell'impregnante
- 4. Analisi SEM/EDS post mortem: la presenza del Cu è quasi nulla e sono visibili agglomerati di varie specie a base zolfo
- Analisi TPD post mortem, Figura 3: tutti i campioni rilasciano zolfo elementare o in composti organici, dov'è presente una maggior quantità di Cu abbiamo anche lo sviluppo di H₂SO₄ e di CuSO₄, la presenza dell'Mg non fa sviluppare l'H₂SO₄, ma può portare allo sviluppo di MgSO₄



Figura 3 Analisi termogravimetrica (a), Derivata dell'analisi termogravimetrica (b), monitoraggio del segnale dell'SO4 nel flusso in uscita tramite uno spettrometro di massa (c). Rampa di temperatura = +10°C/min da 0°C a 600°C, [10]

Da questi risultati capiamo che il Cu e l'Mg caricati sui carboni attivi reagiscono effettivamente con l'H₂S dando differenti prodotti di reazione che ci serviranno per dedurre il meccanismo di reazione. Successivamente consideriamo un test a lunga percorrenza e a più riprese che monitora la rimozione dell'H₂S, **Figura 4**, in cui è possibile notare come dopo ogni interruzione e ripresa del test ci sia un miglioramento delle prestazioni, ciò ci porta a pensare ad un meccanismo di rigenerazione da parte del Cu mentre non è sottoposto alla presenza dell'H₂S. Una possibile soluzione è stata trovata nel meccanismo Mars van Krevelen [17], per cui l'ossigeno contenuto all'interno del campione e quello presente nell'aria potrebbero sostituire l'ossigeno legato al rame in modo da renderlo di nuovo attivo, l'ossigeno ha quindi un ruolo fondamentale. Sempre dalla **Figura 4**, nella parte alta dell'immagine, notiamo anche come all'aumentare della temperatura abbiamo un miglior tasso di rimozione dell'H₂S, ciò ci porta a pensare ad un meccanismo termicamente attivato e alla possibilità di una rigenerazione termica.



Figura 4 Parte alta: Variazione del tasso di adsorbimento in base alla temperatura. Parte centrale: test a lunga percorrenza e a più riprese sul tasso di rimozione dell'H2S. Parte bassa: monitoraggio della concentrazione dell'SO2, [10]

Per verificare la possibilità della rigenerazione termica e come la presenza dell'impregnate ha influenzato l'area superficiale specifica del substrato, presentiamo un'analisi BET effettuate su AC puri, AC impregnati con diverse dosi di impregnante sia vergine che post mortem nella [10]

Ovviamente l'area superficiale specifica diminuisce se è presente l'impregnante, il quale va ad occupare specialmente le microporosità, e ad una maggiore quantità di impregnante corrisponde anche una maggiore riduzione della superficie. Notiamo anche che dopo la rigenerazione, in linea di massima, otteniamo nuovamente valori di area superficiale sufficientemente simili a quelli del campione vergine, ovvero la rigenerabilità termica è stata dimostrata anche se non porta ad un totale recupero delle prestazioni. Nella **Figura 6** è presente l'analisi BET nel caso di un'allumina impregnata con Cu e Zn, da cui osserviamo che la riduzione dell'area superficiale dovuta alla presenza dell'impregnante è meno elevata rispetto al caso degli AC e che, anche in questo caso, la dimensione media dei pori aumenta. La scritta Helsa AC indica semplicemente dei carboni attivi non impregnati.

		$\frac{S_{BET,monolith}}{m^2/g}$	Micropore volume cm ³ /g	Mesopore volume ^a cm ³ /g
Helsa AC		800	0.31	0.02
Cu2.5	Fresh	760	0.29	0.02
	Exhausted	218	0.09	0.01
	Regenerated	680	0.26	0.01
Cu5.0	Fresh	720	0.27	0.03
	Exhausted	170	0.07	0.02
	Regenerated	710	0.27	0.03
Cu2.5Mg2.5	Fresh	640	0.25	0.02
	Exhausted	150	0.07	0.01
	Regenerated	625	0.23	0.02
Mg5.0	Fresh	670	0.26	0.03
	Exhausted	44	0.02	0.01
	Regenerated	620	0.23	0.02

Figura 5 Analisi BET in differenti condizioni, rigenerazione a 600°C. (a) pori al di sopra dei 2 nm, [10]

Sample	Metal loading (wt %)		Surface Area (m²/g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Average Pore Size (nm)
	Zn	Cu			
Al_2O_3	0	0	260	0.46	5.9
Zn ₃ Cu ₀	3	0	203	0.33	5.9
Zn ₀ Cu ₃	0	3	215	0.45	6.6
Zn_1Cu_3	1	3	211	0.43	6.6
Zn_2Cu_3	2	3	211	0.44	6.7
Zn ₃ Cu ₃	3	3	208	0.43	6.6
Zn ₄ Cu ₃	4	3	213	0.42	6.3

Figura 6 Analisi BET in differenti condizioni di composizione, [10]

Passiamo ora ad analizzare l'ottimizzazione dei parametri che sono principalmente la temperatura, la percentuale di umidità e il GHSV. L'ossigeno non viene preso in considerazione perché è stato ampiamente dimostrato in letteratura che la sua presenza, compresa tra lo 0,1% e l'1%, è sempre positiva e migliori le prestazioni[7]. Per quanto riguarda gli altri 3 parametri facciamo riferimento alla **Figura 7** che analizziamo nel dettaglio:

a) non abbiamo la dipendenza da un parametro ma dalla composizione del materiale, notiamo come l'allumina da sola abbia le minori prestazioni e che esse aumentano quando il carico percentuale di impregnante aumenta, le migliori prestazioni si ottengono dal Zn₃Cu₃ ovvero col 3% in peso di Zn e 3% in peso di Cu

b) variazione delle prestazioni al variare del GHSV, notiamo come l'andamento delle 3 curve sia esattamente lo stesso anche se varia il tempo di breakthrough, spiegato semplicemente dal fatto che aumentando la quantità di H_2S che arriva al materiale viene raggiunto più in fretta il punto di breakthrough, ciò rende il GHSV un parametro relativo esclusivamente al tempo e non alla capacità di adsorbimento

c) variazione delle prestazioni al variare dell'umidità, osserviamo che la presenza di umidità ha sempre un effetto positivo e che il caso ottimale viene raggiunto al 50%, probabilmente l'acqua ha

un ruolo attivo nella rimozione dell'H₂S e quindi aumentandone la presenza aumentiamo le prestazioni; ma andando su percentuali troppo elevate abbiamo invece un calo di rendimento che è stato spiegato dalla possibilità che troppa acqua possa permettere agli ossidi metallici presenti in superficie di aderire gli uni gli altri e ciò porta ad una riduzione dei siti attivi disponibili

d) variazione delle prestazioni al variare della temperatura, si vede che la temperatura ottimale corrisponde circa ai 50°C e questo avviene perché a 30°C non abbiamo abbastanza energia per attivare del tutto la reazione (ossidazione dell'H₂S endotermica come spiegato in precedenza) e a 70°C abbiamo il desorbimento dell'acqua dalla superficie che ci fa quindi perdere il suo effetto positivo



Figura 7 Influenza dei parametri di processo sulla rimozione dell'H2S, (a) composizione, (b) GHSV, (c) umidità, (d) temperatura, [6]

Riassumiamo tutte le informazioni che sono state ricavate dalla precedente trattazione:

- 1. CuO, Cu₂O, ZnO/MgO e i gruppi OH· rappresentato i siti attivi
- 2. S, Zn(SO₄)₂/MgSO₄, Cu(SO₄)₂, ZnS, CuS sono i principali prodotti di reazione
- 3. la presenza di O₂ e H₂O è positiva ed influisce sulle reazioni
- 4. l'H₂S deve decomporsi formando zolfo elementare, solfati o H₂SO₄

2.3 Meccanismo di reazione

Proponiamo il seguente meccanismo di reazione schematizzato nella Figura 8:



Figura 8 Schematizzazione del meccanismo di reazione,[6]

Nella fase di adsorbimento abbiamo l'attacco dell' H_2O e dell' H_2S sulla superficie dell'allumina impregnata, nello specifico abbiamo l'adsorbimento dell' H_2O sul CuO, Cu₂O, ZnO che porta alla formazione di gruppi OH·, mentre l' H_2S adsorbe sul CuO, sul ZnO e sui gruppi OH· presenti, riportiamo di seguito le reazioni che avvengono in questa fase per quanto riguarda l'adsorbimento dell' H_2O : [6]

$$H_2 O + C u_2 O \rightarrow C u O C u - O_{\cdots H}^{\cdots H}$$

$$\tag{1}$$

$$CuOCu - O_{\cdots H}^{\cdots H} \to CuOCu + OH \cdot + H^+$$
⁽²⁾

$$H_2 O + C u O \to C u O - H \cdots O H \tag{3}$$

$$CuO - H \cdots OH \to Cu - OH + OH$$
 (4)

$$H_2 0 + Zn0 \rightarrow Zn0 - H \cdots 0H \tag{5}$$

$$ZnO - H \cdots OH \to Zn - OH + OH$$
 (6)

 $ZnOH + CuOH \rightarrow Cu^{2+} + Zn^{2+} + 2OH$ (7)

Mentre per l'adsorbimento dell'H₂S abbiamo: [6]

$H_2S + OH \to H_2O + HS^-$	(8)
$H_2S + CuO \rightarrow CuO \cdots H + HS^-$	(9)
$H_2S + ZnO \rightarrow ZnO \cdots H + HS^-$	(10)

Dove … indica la distorsione di un legame a causa dell'interazione con un'altra molecola che può portare alla rottura/formazione del legame, la formazione di gruppi $OH \cdot \dot{e}$ favorita dalla presenza di ossigeno e dalla presenza dell'H₂O, la dissociazione dell'H₂S, dell'H₂O e degli idrossidi metallici \dot{e} endotermica, il che spiega il miglior funzionamento a temperature più elevate della temperatura ambiente, il Cu₂O non partecipa direttamente all'adsorbimento dell'H₂S ma serve a sviluppare un gran numero di gruppi OH·.

Nella fase reattiva partiamo dall'HS⁻ sviluppato per dare origine a differenti prodotti di reazione di seguito riportati:

$$HS^- + OH \cdot \rightarrow S^{2-} + H_2O \tag{11}$$

$$S^{2-} + Cu^{2+} + Zn^{2+} \rightarrow CuS + ZnS \tag{12}$$

$$4HS^{-} + O_{+} \rightarrow 2H_{+}O_{+} + 4S \tag{13}$$

$$\begin{array}{c} 4HS^{-} + O_2 \to 2H_2O + 4S \\ 3 \end{array} \tag{13}$$

$$S + \frac{3}{2} O_2 + H_2 O \to H_2 SO_4$$
 (14)

$$2H_2SO_4 + Cu^{2+} + Zn^{2+} \to ZnSO_4 + CuSO_4 + 4H^+$$
(15)

Ciò è coerente con le analisi svolte precedentemente, parte dagli stessi reagenti, arriva a sviluppare tutti i prodotti che si formano, ha bisogno di una temperatura maggiore di quella ambiente ed è molto incentivata dalla presenza di acqua ed ossigeno.

Infine analizziamo una tipica curva di adsorbimento, **Figura 9**, ricavata alle seguenti condizioni operative: temperatura a 30°C, RH pari al 50%, pressione di 1 atm, concentrazione iniziale dell'H₂S pari a 100ppmv, O₂ presente a 2500ppmv.



Figura 9 Curva di adsorbimento dell'H2S su diversi campioni, [10]

In questo caso abbiamo differenti campioni testati, Helsa AC sarebbero i carboni attivi non impregnati mentre gli altri sono carboni attivi impregnati con un carico percentuale in peso pari al numero indicato vicino all'elemento. Notiamo subito come la presenza di un'impregnante qualsiasi migliori di molto le prestazioni rispetto ai puri AC, così come notiamo che un carico in peso maggiore di Cu porti a dei risultati migliori. Una precisazione va fatta tra i due casi contenenti solo Cu, seppure sia vero che una maggiore quantità di Cu sposta il breakthrough a tempi maggiori, una volta raggiunto l'inclinazione della curva è la medesima del caso con minore Cu, questo perché una volta occupati tutti i siti attivi i prodotti sviluppati portano all'occlusione dei pori e quindi all'irraggiungibilità di ulteriori siti. Interessante l'effetto del Mg che non arriva nemmeno a breakthrough nel grafico riportato, i suoi prodotti di reazione sono più piccoli di quelli del Cu e non portano all'occlusione dei pori, ma ciò oltre a conferirgli una grande efficienza lo porta anche ad avere tempi di saturazione molto più brevi di quelli del Cu. Probabilmente la miglior soluzione sembra essere proprio l'effetto congiunto del Cu e dell'Mg, o più in generale la presenza di un altro metallo insieme al Cu sembra massimizzare le prestazioni.

2.4 Capacità di adsorbimento in letteratura

Ora che abbiamo compreso il maccanismo di reazione dell'eliminazione dell'H₂S e abbiamo capito quali sono i parametri più importanti e come vanno regolati, possiamo passare all'esposizione della **Tabella 2** dove vengono riassunti i principali risultati trovati in letteratura per quanto riguarda le capacità di adsorbimento a saturazione (SAT.ads.CAP.) e le capacità di adsorbimento al breakthrough (BT.ads.CAP) di campioni contenenti Cu in modo da poterle successivamente confrontare con i nostri risultati. Purtroppo quasi ogni articolo citato usa un differente punto di breakthrough, solitamente correlato alla quantità di H₂S iniziale e compreso tra l'1% e il 5% in quasi tutti i casi.

Materiale	Classe	SAT.ads.CAP%	BT.ads.CAP%	Condizioni	Fonte
AC Cu2.5 Cu5.0 Cu2.5Mg2.5 Mg5.0	Carboni attivi impregnati	0.05 16.4 22.2 17.8 24.2	0.02 0.44 2.19 6.31 8.29	$30^{\circ}C, 1$ atm, 25500 1/h GHSV, H ₂ S a 100 ppmv, O ₂ a 2500 ppmv, RH al 50%	[10]
Cu3Zn3	Allumina impregnata	35.4	/	50°C, RH al 50%, si O ₂	[6]
CuO/SiO2 MSU-1	Silice	1.9	/	25°C	
CuZn/SiO2	mesoporosa	2.3	/	O_2 $20 \ ^{\circ}C$ Secco, no O_2	
CuZn/SiO2		4.3	/	30°C	
3DOM Cu based	3D macroporoso	4.4	/	O_2 $30^{\circ}C$ Secco, no	[12]
CuCr/AC RGM 1 Norit	Carboni attivi	2.7	/	$ \begin{array}{c} O_2\\ 30^{\circ}C\\ Secco, no\\ O_2 \end{array} $	
Cu/GO	Grafite ossidata	2.8	/	30°C Secco, no O ₂	
CFOW-20	Carbone attivo	/	66.7	10000 ppm H ₂ S, O ₂ al 21%, RH all'80%, T	
CopperOxychloride s/Gr	Grafite	/	16	1000 ppm H ₂ S, O ₂ al 21%, RH al 75%, T	
CuO/AC	Carbone attivo	/	49.7	amb. 3000 ppm	[18]
Cu 0,5 Zn 0,5 /AC	Carbone attivo	/	11.8	H ₂ S, O ₂ al 21%, RH all'80%, Tamb. 100 ppmv H ₂ S, O ₂ a 2500	
				al 50%	

(11,2Cu- 6Zn)/SBA15	Silice	/	7.5	BT al 5%, 42 ml/min,	
10,6Cu-5Zn/SG	Gel di silice	/	3.4	stato	[10]
38,5Cu/MCM41	Alluminosilicato	/	3.1	dell'arte	[19]
41,5Cu/MCM41		/	3.3		
49,6Cu/MCM41		/	2.8		
CuW/AC		49.7	/	25°C, 1bar,	
CuCr/AC	Carboni attivi	2.7	/	stato	
45Cu8Fe/SBA15	Silice	3.2	/	dell'arte,	[1]
Cu/13X	Zeoliti	3.9	/	no RH, no	
Cu/13X-Ex		1.6	/	O_2	
				massa 200	
	C'11	5.2	1 1	mg, flow 5	
10Cu/MSU	Silice	5.5	1.1	cm ³ /min,	
20Cu/MSU	mesoporosa	11	1.9	H ₂ S al 5%,	[9]
30Cu/WISU	Domo auno	15	1.9	1 atm, T	
100Cu	Kame puro	/	1.0	amb, no	
				RH, no O ₂	
				303 K, 270	
AC		0.4	/	ppmv, RH	
Cu 0,05M/AC	Carboni attivi	2	/	40-50%,	[8]
Cu 0,1M/AC	Carooni attivi	2.9	/	massa 30	[0]
Cu 0,2 M/AC		4.6	/	g, si O2	
				flow 0,1	
				L/min, 8	
13X	Zeoliti	0.3	/	$ppm H_2S$,	
13X-Im-Cu	Impregnazione	0.9	/	massa 20	[13]
13X-EX-Cu	Scambio ionico	3.9	/	mg,	
				40°C, RH	
				presente,	
		0.7	/	$10 O_2$	
$\begin{array}{c} AU\\ Cu 0.05.7n \end{array}$		0.7	/	α 2000	
$C_{\rm U}$ 0,05 ZII	Carboni attivi	4.4	/	g, 5000	[11]
$\frac{0.93}{AC}$		4.9 1.6	/	$T_{30}^{\circ}C_{n2}$	[11]
Cu 0,5 Li 0,5 /AC		4.0	/	PH no O	
Cu/AC				$\mathbf{K}\mathbf{\Pi},\mathbf{\Pi}\mathbf{O}\mathbf{O}_2$	

Tabella 2 Report delle capacità di adsorbimento a saturazione e	a breakthrouah
	a breaken bagn

Osservando la Tabella 2 possiamo notare che:

- 1. I substrati da soli hanno sempre i valori minori
- 2. L'aumento del carico di rame in linea di massima migliora sempre le prestazioni se restiamo al di sotto del 40% circa, oltre questa soglia la quantità di impregnante è così elevata che blocca le porosità andando a ridurre l'area superficiale specifica e quindi riducendo l'area di contatto con l'H₂S, portando complessivamente ad un calo delle prestazioni
- 3. I migliori risultati sembrano essere ottenuti quando è presente un altro metallo oltre al rame
- 4. I parametri di processo possono influenzare molto i risultati, specie sulla capacità di adsorbimento a breakthrough
- 5. In media ogni tipo di substrato utilizzato può portare a buone prestazioni

- 6. Una buona sinergia tra l'impregnante e il substrato permette di raggiungere buoni risultati senza dover usare alte quantità di rame
- 7. La presenza del tungsteno ha un notevole effetto positivo, ma presenta un costo più elevato rispetto agli altri impregnanti
- 8. Sui carboni attivi l'effetto sinergico del rame con il magnesio dà i migliori risultati
- 9. Ci sono pochi esempi che usano l'allumina come substrato anche se sembra promettente
- 10. Se usiamo la silice come substrato dobbiamo usare lo zinco oppure applicare alti carichi di rame per raggiungere prestazioni simili agli altri materiali
- 11. La presenza di umidità e di ossigeno porta quasi sempre a valori di capacità di adsorbimento maggiori

3. Set-up sperimentale

3.1 Descrizione del banco di prova

L'obbiettivo del nostro banco di prova, costruito dalla Tecnodelta [20], è quello di riuscire a simulare la composizione del biogas, con tutte le sue varianti, in modo da farla flussare in un reattore in cui è presente il materiale da testare sotto forma di pellet e di un successivo sensore per verificare la presenza dell' H_2S o meno.

Il biogas è una miscela gassosa composta essenzialmente da metano, anidride carbonica, ossigeno, acqua e vari inquinanti, tra cui l'H₂S che si pone al centro di questo elaborato. I gas precedentemente citati possono essere presenti in differenti quantità all'interno del biogas, ergo il banco di prova deve avere la possibilità di modificarne le abbondanze relative. Per riuscire ad avere la presenza dell'acqua nel flusso gassoso ci sarà il bisogno di inserire un bubbler in modo da poter raggiungere il grado di umidità desiderato. Ci sarà anche la necessità di: utilizzare l'azoto o l'aria per poter pulire il macchinario all'interno, una termocoppia per controllare la temperatura del reattore, una copertura coibentante per mantenere in temperatura il reattore, un sistema di riscaldamento per il reattore, uno scarico in cappa aspirante per il flusso gassoso, un rilevatore per l'umidità e un'elettrovalvola per il bubbler. Il sensore per l'H₂S è un MECCOS®eTR Transmitter prodotto dalla Siegrist con una sensibilità che va dagli 0 ai 1000 ppm con un errore del 10% di fondo scala[21], **Figura 10**. Il banco è inoltre fornito di un computer, che può essere gestito anche da remoto, con lo scopo di controllare i flussi gassosi e di leggere i risultati del sensore dell'H₂S e successivamente di svolgere l'analisi



Figura 10 Sensore per la lettura dell'H₂S

Il banco si presenta frontalmente con una piccola pulsantiera e un display, rispettivamente riportati nella **Figura 11** e nella **Figura 12**. Sulla pulsantiera troviamo, da sinistra a destra, la spia che indica la scarsa quantità di acqua nel bubbler, la spia che indica l'alimentazione elettrica al banco, il pulsante per attivare l'inserimento comandi (rende effettivi i comandi inseriti dal computer del banco),

l'interruttore di accensione dell'elettrovalvola, l'interruttore della resistenza che scalda il reattore e infine l'interruttore di alimentazione del macchinario. Il display dell'elettrovalvola ci indica il grado di apertura della valvola, 0 se totalmente chiusa e 100 se totalmente aperta, e può essere regolata manualmente usando i tasti con le frecce su e giù presenti nel display



Figura 11 Pulsantiera frontale del macchinario



Figura 12 Pannello di controllo dell'elettrovalvola

Nella **Figura 13** è riportato uno schema del macchinario al fine di semplificarne la spiegazione, in **Figura 14** è riportato lo schema meccanico del banco di prova, mentre nella **Figura 15** è riportata una foto del banco, anch'essa per rendere la spiegazione nel dettaglio più semplice.



Figura 13 Schema rappresentativo del macchinario, in blu abbiamo il percorso seguito dai gas, in azzurro la linea dell'aria/N₂ per la pulizia, in rosso le linee umide, in giallo le linee secche, i cerchi verdi sono le valvole per i bypass e i cerchi neri sono le valvole per la verifica dell'umidità

Nella **Figura 13** possiamo osservare a sinistra le 5 linee di alimentazione, in azzurro abbiamo quella dedicata all'aria o all'N₂ mentre in blu abbiamo i nostri 4 gas per simulare la composizione del biogas e tutto il percorso che normalmente può seguire il flusso dopo essere stato o meno umidificato. Proseguendo abbiamo in rosso tutto ciò che riguarda la linea in umido mentre in arancione ciò che riguarda la linea secca. I cerchi verdi rappresentato le valvole che possono essere utilizzate per eseguire i bypass, che spiegheremo successivamente, mentre i cerchi neri rappresentano le valvole utilizzate per indirizzare il flusso verso il sensore dell'umidità, rappresentato dalla scritta RH. La scritta H₂S invece simboleggia il sensore utilizzato per il rilevamento dell' H₂S. Oltre a tutto ciò possiamo notare la presenza dei Mass Flow Controller (MFC) situati sulle linee di alimentazione, il bubbler collegato alle linee rosse, il reattore posto lungo la normale percorrenza del flusso e il collegamento alla cappa aspirante una volta superato il sensore dell' H₂S. Per descrivere nel dettaglio il macchinario, ovvero il suo funzionamento, l'orientamento dei flussi e l'uso delle valvole, facciamo riferimento alle foto scattate in laboratorio e riportate nella **Figura 15** e nella **Figura 16**.



Figura 14 P&I del banco di prova



Figura 15 Retro del macchinario

- 1. In basso, indicati dal colore blu, vediamo i rubinetti delle linee provenienti dalle bombole da cui arrivano, da destra a sinistra rispettivamente, miscela di CH₄ e H₂S, CH₄, O₂ e CO₂
- 2. A salire, nel cerchio rosso, abbiamo gli MFC, ovvero dei regolatori che ci permettono di modificare il passaggio del gas direttamente dal computer del banco. Il grande vantaggio degli MFC è che possiamo avere un controllo graduale del flusso gassoso, passando dalla totale chiusura alla totale apertura con tutti i gradi intermedi. Gli MFC sono della EL-FLOW®, F-201CV-500-RGD-22-V per il CH4 con flusso 10-500 Nml/min e T tra -10°C e 70°C, F-201CV-1K0-RGD-22-V per la CO₂ con flusso 13-650 Nml/min e T di -10°C e 70°C, F-201CV-020-RGD-22-V per O₂ con flusso 0,2-10Nml/min e T -10°C e 70°C, F-201CV-020-RGD-22-V per O₂ con flusso 6-300 Nml/min e T -10°C e 70°C con software FLOWDDE, FLOWVIEW E FLOWPLOT per regolarli[22].

- 3. Proseguendo verso l'alto, possiamo vedere la biforcazione, in arancione, che permette di ottenere un flusso secco o un flusso umido, passando dal bubbler che si posiziona sotto al banco riportato nell'immagine
- 4. Nel cerchio azzurro in basso a sinistra abbiamo la linea dell'aria e dell'azoto necessari per la pulizia, essa non necessita del MFC
- 5. Nel cerchio nero possiamo osservare le due valvole che servono per deviare il flusso verso il tubo nero, che si vede nella parte alta del cerchio, in modo che il flusso giunga al sensore per l'umidità. Grazie alle due valvole si può indirizzare il flusso nel sensore per l'umidità senza che esso passi dal reattore oppure consentendone il passaggio
- 6. In giallo abbiamo il reattore con la copertura coibentante
- 7. Le tre valvole indicate dal colore verde servono per riuscire a bypassare sia il reattore sia il sensore per l'umidità

Altri dettagli sulla struttura del banco sono riportati nella **Figura 16** in cui riportiamo anche la direzione che segue il flusso gassoso all'interno delle tubature in modo da rendere più chiaro il suo funzionamento. La foto corrispondente è stata realizzata mentre il banco veniva assemblato per cui mancano alcune parti che però sono presenti nelle immagini precedenti.

Partiamo dai cerchi presenti nella **Figura 16**, in rosso abbiamo ciò che ha a che fare con l'introduzione dell'umidità nel flusso gassoso, ovvero il tubo di collegamento tra le linee di alimentazione e il bubbler (sopra al piano di supporto delle tubature) e il bubbler stesso (posizionato sotto al piano di supporto, in basso verso destra nell'immagine). Il cerchio arancione invece indica il punto di passaggio tra le linee dell'alimentazione e il resto del macchinario in caso di flusso a secco e si trova sopra al piano spostato a sinistra rispetto al collegamento della linea umida.

Per finire abbiamo il cerchio blu, in alto a sinistra nell'immagine, che mostra dove si è posizionato il sensore per il rilevamento dell'H₂S.

Grazie all'aiuto delle frecce, sempre col riferimento alla **Figura 16**, andiamo ora a spiegare la direzione che può prendere il flusso gassoso in questo macchinario. La freccia nera mostra come arriva l'alimentazione delle linee tramite il primo rubinetto e l'MFC, mentre le due frecce successive indicano il percorso in caso di flusso umido, rosso, o di flusso a secco, arancione, coi rispettivi rubinetti. Al bubbler, nella pratica, possono essere mandati solo i flussi del CH₄ e dell'O₂ in quanto solo questi due gas possono essere umidificati facilmente per raggiungere le percentuali di umidità desiderate. Tutte le frecce azzurre mostrano la direzione e il percorso seguito dal gas in caso di normale funzionamento in opera del macchinario, quindi durante le analisi del materiale posto nel reattore, nello specifico, il flusso proveniente da sotto il banco (sia nel caso umido sia nel caso a secco) sale lungo la freccia azzurra verticale posta circa al centro dell'immagine e prosegue verso destra orizzontalmente fino a raggiungere il reattore; tutte le valvole poste sui tubi in verticale devono essere chiuse per consentire questo passaggio, mentre le due valvole sui tubi orizzontali devono essere aperte. Il flusso poi sale verso la parte alta dell'immagine attraverso il reattore e prosegue verso sinistra seguendo le altre frecce azzurre fino ad arrivare al sensore, anche se non presente.



Figura 16 Retro del macchinario con direzione dei flussi

Passiamo ora ai due sistemi di bypass presenti nel macchinario, il primo ha bisogno che entrambe le valvole situate sui tubi orizzontali siano chiuse e che solo la prima valvola a sinistra in verticale sia aperta, permette il passaggio del flusso escludendo sia il reattore sia la zona dedicata al sensore dell'umidità ed è indicata nell'immagine dalla freccia bianca verticale. Il secondo sistema invece necessità che la valvola posizionata in basso ed in orizzontale sia chiusa, così come la prima a sinistra verticale, e che la seconda e la terza valvola da sinistra in verticale e la valvola in orizzontale posta in alto siano aperte, permette il passaggio del flusso attraverso la freccia verde, dov'è situato il collegamento col sensore dell'umidità, per poi proseguire verso il reattore e verso il sensore dell'H₂S. Il primo sistema di bypass, freccia bianca, serve principalmente quando si vuole flussare aria o azoto per effettuare la pulizia delle tubature o per verificare la composizione del flusso. Il secondo sistema,

freccia verde, è usato per misurare e controllare la percentuale di umidità presente nel flusso gassoso nel caso in cui nel flusso non sia presente l'H₂S, questo perché l'inquinante danneggerebbe il sensore per l'umidità.

Il reattore viene presentato nella Figura 17 con la copertura, a sinistra, e senza la copertura, a destra.



Figura 17 Reattore con copertura, a sinistra, e senza copertura, a destra

Il reattore metallico è di forma cilindrica, cavo lungo l'asse verticale, con due griglie poste sulle due estremità di cui una fissa, quella posta verso il basso, e una rimovibile, in alto, in modo da poter caricare all'interno il materiale da testare. Le griglie permettono il passaggio del flusso gassoso impedendo al materiale di entrare nelle tubature, sono inoltre presenti due sistemi di chiusura per fissare il reattore alla tubatura, forniti di guarnizioni in modo da evitare fuoriuscite di gas. Le dimensioni del reattore sono: altezza di 11,3 cm e diametro di 2,18 cm. Il reattore è dotato di una termocoppia, si può vedere un cavo verde nella **Figura 17** specie nel caso senza copertura che termina con la termocoppia, che serve a monitorare la temperatura del reattore e anche di una resistenza elettrica che ha lo scopo di scaldare il reattore. Nell'immagine con la copertura è possibile vedere come un materiale isolante a livello termico viene disposto intorno al reattore in modo da mantenere costante la temperatura in opera, esso è dotato di una chiusura tramite velcro oltre alle tre corde utilizzate per fissarlo e per mantenerlo il più possibile chiuso.

3.2 Procedura di test

Per lo svolgimento dei nostri esperimenti abbiamo avuto il bisogno di poter umidificare il flusso gassoso attraverso il bubbler, ma considerando la pressione a cui è sottoposto il flusso e il grado di umidità che si vuole raggiungere solamente il CH₄ puro può soddisfare questi requisiti. Il CH₄ puro viene quindi inviato al bubbler dove si cerca di portarlo a saturazione, raggiungendo un grado di

umidità pari circa al 100%. Grazie a questa scelta è possibile semplificare l'utilizzo dell'elettrovalvola che viene semplicemente lasciata del tutto aperta quando umidifichiamo il CH₄ e possiamo inoltre raggiungere il grado di umidità desiderato andando a mescolare il CH₄ totalmente umidificato con gli altri gas che invece saranno secchi. Per verificare l'umidità relativa del flusso sfruttiamo uno dei sistemi di bypass precedentemente spiegati per far arrivare il flusso al sensore dell'umidità il quale, però, viene danneggiato dalla presenza dell'H₂S, ergo viene utilizzato un flusso di solo CH₄ umido e CO₂ secco per verificare il grado di umidità per poi suddividere la quantità di CO₂ utilizzata negli altri 3 flussi (O₂, CO₂ e CH₄+H₂S). I parametri operativi utilizzati durante gli esperimenti sono i seguenti:

- 1. RH = 40-45%
- 2. GHSV = 1500 h^{-1}
- 3. $T = 30^{\circ}C$
- 4. $O_2 = 0,5\%$ del flusso totale
- 5. $H_2S = 500 \text{ ppm}$

Per quanto riguarda la quantità di materiale usato per ogni test siamo partiti dalla necessità di avere un rapporto lunghezza su diametro (L/D) non inferiore a 3, questo perché dobbiamo riuscire ad evitare la nascita di percorsi preferenziali del flusso attraverso il materiale che porterebbe a dei risultati non attendibili. Nel nostro caso il diametro del reattore è fissato a 2,18 cm per cui il materiale dovrà andare a riempire il reattore per almeno 6,54 cm sugli 11,3 cm disponibili. Abbiamo quindi tracciato una linea da usare come riferimento sul reattore a 6,54 cm e abbiamo riempito di conseguenza col materiale in questione. Essendo che i vari materiali testati hanno densità differenti e utilizzando il metodo appena spiegato arriviamo alla conclusione che quando usiamo il Norit RGM3 abbiamo circa 14 g di materiale testato, mentre per il SulfaTrap R7H abbiamo circa 37 g per volta. Il breakthrough è fissato all'1%, il che vuol dire che quando la concentrazione dell'H₂S in uscita supera i 5 ppm siamo già in una condizione per cui una cella combustibile alimentata da quel flusso potrebbe iniziare a rovinarsi.

Presentiamo ora il dettaglio della composizione del flusso per cui si è scelto di impostare un GHSV pari a 1500 h⁻¹. Di seguito riportiamo la formula necessaria per ottenere il flusso totale in grado di rispettare questo parametro:

$$V_{cilindro}[l] = \pi * \left(\frac{D}{2}\right)^2 * L$$
(16)

$$Flow \left[\frac{Nml}{min}\right] = \frac{GHSV * 1000 * V_{cilindro}}{60}$$
(17)

Dove D è il diametro del reattore, L è la lunghezza del reattore e $V_{cilindro}$ è il volume del reattore. Sostituendo coi numeri otteniamo un flusso di 610,3 Nml/min complessivo, di cui il 50% è CO₂ e il 50% è CH₄ se in condizioni secche e anaerobiche. All'interno del CH₄ abbiamo anche l'H₂S che essendo presente in piccole quantità non viene indicato come una percentuale. Per tanto la CO₂ verrà impostata a circa 305,1 Nml/min così come la somma dei due flussi di CH₄ e CH₄+H₂S. A questo punto calcoliamo quanto CH₄+H₂S ci serve partendo dal presupposto che ci servono 500 ppm di concentrazione iniziale di H₂S:

$$CH_4 + H_2 S \left[\frac{Nml}{min}\right] = \frac{500 * Flow}{2000}$$
(18)

ovvero moltiplichiamo i 500 ppm necessari per il flusso totale e dividiamo per la concentrazione dell'H₂S presente all'interno della bombola da cui arriva (2000 ppm) arrivando infine a 152,6 Nml/min. Per ultimo calcoliamo il CH₄ puro necessario come semplice differenza tra il flusso totale e i due flussi già utilizzati, arrivando a 152,6 Nml/min. Nel caso in cui volessimo utilizzare l'ossigeno e sapendo di volerlo allo 0,5% ci basta usare un flusso di ossigeno pari a 3,1 Nml/min andando a diminuire della stessa quantità il flusso di CO₂ arrivando alle seguenti percentuali complessive: CO₂ = 49,5%, $CH_4 + (CH_4 + H_2S) = 50\%$ e $O_2 = 0,5\%$. Per ultimo analizziamo il caso del flusso umido in presenza di ossigeno, in questo caso dobbiamo anche tenere in considerazione che il flusso di puro CH4 deve essere sufficiente per portare l'umidità relativa di tutto il flusso al valore desiderato, per cui varieranno ulteriormente le percentuali. Abbiamo usato un flusso composto solo da CO₂ e CH₄ da inviare al sensore dell'umidità in modo da capire la percentuale di CH₄ necessaria a raggiungere un RH compreso tra il 40% e il 45% mantenendo l'elettrovalvola del tutto aperta e siamo giunti alla seguente conclusione: $CO_2 = 40\%$ e $CH_4 = 60\%$. Una volta capito ciò e sapendo che il flusso di CH_4 + H₂S deve essere sempre lo stesso per raggiungere la medesima concentrazione iniziale dell'inquinante abbiamo usato il metodo precedente per calcolare il nuovo flusso del CH4 puro, ricordiamo anche che la presenza dell'ossigeno va sempre a scalare sulla CO₂, per tanto la composizione finale del flusso gassoso in condizioni umide e aerobiche è la seguente: $CO_2 = 39,5\%$, $O_2 = 0.5\%$, $CH_4 + (CH_4 + H_2S) = 60\%$ che porta a circa il 35% di CH_4 e al 25% di $(CH_4 + H_2S)$.

Ogni test inizia con la pesatura del materiale, il suo inserimento nel reattore e il posizionamento del reattore nel macchinario. Successivamente si procede con l'apertura dei programmi precedentemente citati per il controllo degli MFC (FlowView è quello da cui andiamo ad impostare i flussi ,**Figura 18**, gli altri servono per riuscire a far comunicare il computer con gli MFC) con cui impostiamo i flussi con i valori che abbiamo visto precedentemente e si fa partire il programma per il raccoglimento dei dati del sensore dell'H₂S, ovvero FlexLogger[22],**Figura 19**.



Figura 18 Le schede di dialogo di FlowView, una per ogni flusso



Figura 19 Schermata di FlexLogger

Nella Figura 19 possiamo notare in alto a sinistra un indicatore a lancetta che mostra i ppm di H_2S presenti nel flusso in uscita, invece nel grafico sottostante abbiamo il monitoraggio costante dei ppm di H_2S misurati con un intervallo di tempo regolabile, nel nostro caso un rilevamento ogni 10 s. Il test può essere interrotto in qualsiasi momento, anche da remoto, andando semplicemente a stoppare FlexLogger e chiudendo i flussi dagli MFC. Una volta terminato il test i dati raccolti vengono salvati in un file Excel® denominato da noi DataLog, questi sono dati grezzi da cui partiamo per svolgere l'analisi dei dati in modo da arrivare alle capacità di adsorbimento. Partiamo effettuando una correzione dei valori misurati a causa degli errori, ovvero calcoliamo il minimo tra i dati ottenuti e lo sottraiamo a tutti. Una volta ottenuti i dati corretti possiamo ottenere il tempo di breakthrough, BT time, tramite una funzione di Excel® per ricercare tra i dati corretti il primo valore della concentrazione di H₂S pari o superiore a 5 ppm. Infine andiamo a calcolare la capacità di adsorbimento tramite le seguenti formule:

$$FLOW \ [g/s] = Flusso \ in \ ingresso \ * \left(\frac{PM}{V}\right) \ * \left(\frac{10^{-6}}{60}\right)$$
(19)

ADS Capacity
$$\left[\frac{g}{g}\%\right] = \left(\sum \frac{FLOW * (ppm tot - ppm misurati) * t}{m}\right) * 100$$
 (20)

Dove PM indica il peso molecolare dell' H_2S ed è pari a 34,082 g/mol, V indica il volume normale ed è pari a 22414 Nml/mol, FLOW indica il flusso totale espresso in g/s invece che in Nml/min che viene moltiplicato per 10⁻⁶ per poterlo utilizzare insieme ai ppm della concentrazione della formula dopo, ppm tot sono i 2000 ppm di H_2S presenti nella bombola, ppm misurati sono relativi all'intervallo di tempo tra una misura e la successiva, m indica la massa di materiale utilizzato e ADS Capacity indica la capacità di adsorbimento percentuale. Abbiamo scelto di indicare le capacità di adsorbimento in percentuale in modo da avere una possibilità di confronto più semplice ed un'idea immediata del rendimento di ogni materiale. Ovviamente la capacità di adsorbimento è calcolata con la sommatoria in quanto è misurata su intervalli di tempo definiti, ma essendo una proprietà di tutto il materiale sulla totalità del tempo i vari risultati degli intervalli devono essere sommati tra di loro. La capacità di adsorbimento a saturazione è calcolata sull'intero tempo di test nel caso in cui siamo riusciti ad arrivare a saturazione, la capacità di adsorbimento a breakthrough invece è calcolata solo dal tempo 0 fino al tempo di breakthrough. Oltre ai test per la misurazione delle capacità di adsorbimento abbiamo anche svolto delle analisi BET sui materiali testati in modo da sapere la loro area superficiale specifica e il volume delle porosità, questo perché per un materiale adsorbente la superficie di contatto è un parametro fondamentale dato che indica quanto materiale riesce effettivamente ad interagire col gas.

4. Risultati

Presentiamo di seguito i risultati ottenuti dai nostri esperimenti nel formato di schede, ognuna delle quali riguarda un singolo esperimento con le condizioni operative e i risultati raccolti, sia in forma di tabelle che in forma di grafico. Ogni grafico è espresso in ore sulle ascisse, corrispondenti alla durata del test, e in ppm sulle ordinate, ovvero la concentrazione di H₂S in uscita analizzata dal rilevatore del macchinario. Data la grande differenza dei risultati, soprattutto sul Norit RGM 3, la scala presente sugli assi varia in modo da rendere più comprensibili e intuitivi i grafici dei singoli test. Successivamente alle schede verranno utilizzati dei grafici con più test presenti contemporaneamente per avere una visione più generale e per notare meglio le differenze tra un test e l'altro.

L'analisi BET riportata nelle schede è stata effettuata sul campione vergine per entrambi i materiali, per tanto non varia tra un test e il successivo. Ricordiamo che l'analisi BET consiste nel calcolare l'area superficiale specifica di un campione grazie alle curve isotermiche di adsorbimento e desorbimento. Sostanzialmente il campione viene inserito in una camera in vuoto dove subisce un primo step per far desorbire ogni possibile gas già adsorbito sulla sua superficie, successivamente viene insufflato dell'N₂ a bassa temperatura (questo perché l'N₂ è di piccole dimensioni, non interagisce chimicamente e a basse temperature adsorbe sulla maggior parte dei solidi in quantità rilevabili) con un aumento progressivo di pressione fino ad arrivare alla pressione di saturazione, all'aumentare della pressione aumenterà anche il volume di N₂ adsorbito. Terminata questa fase l'N₂ viene fatto desorbire sempre controllandone la quantità emessa al variare della pressione, complessivamente si ottengono due curve isotermiche, una di adsorbimento e una di desorbimento, che grazie alla teoria BET vengono convertite in informazioni sulla porosità e successivamente sull'area superficiale specifica. Riportiamo nella *Figura* **20** e nella *Figura* **21** le curve di adsorbimento e desorbimento delle analisi svolte da noi sul Norit RGM 3 e sul SulfaTrap R7H.



Figura 20 Curve isotermiche ricavate dal Norit RGM 3, in blu l'adsorbimento e in arancione il desorbimento



Figura 21 Curve isotermiche ricavate dal SulfaTrap R7H, in blu l'adsorbimento e in arancione il desorbimento

Oltre alle analisi BET stiamo anche svolgendo delle analisi SEM/EDS sui materiali, sia vergini sia post mortem. Quello che abbiamo dedotto fin ora dai dati e dalle immagini è che: le composizioni ricavate da ENEA [16] sono affidabili, la dispersione degli ossidi metallici è buona nel campione vergine e la presenza di ossidi metallici nel campione post mortem è molto inferiore, compaiono diverse sostanze a base zolfo nei campioni post mortem e spesso sono localizzate in punti specifici. Tutto ciò risulta essere perfettamente in linea con la letteratura e motivabile com'è precedentemente stato illustrato, riportiamo di seguito due immagini SEM del Norit RGM 3 e del SulfaTrap R7H.



Figura 22 Immagini al SEM del Norit RGM 3, a) ingrandimento 200x, b) ingrandimento 1000x, [16]



Figura 23 Immagini al SEM del SulfaTrap R7H, a) ingrandimento 200x, b) ingrandimento 1000x, [16]

Test 15- SulfaTrap R7H

Caratterizzazione:

Analisi BET

Condizioni di test:

 $T = 30^{\circ}C$

 $GHSV = 1500 \ 1/h$

Massa = 34,78 g

Concentrazione iniziale H2S = 500ppm

Composizione: CH4 = 60%, CO2 = 39,5 %, O2= 0,5 %, RH= 40-45%

Sorbente	BT time [h]	SAT. time [h]	BT.ads.CAP [%]	SAT.adc.CAP [%]	A _{BET} $[m^2/g]$
SulfaTrap R7H	25,15	N/D	2.01	N/D	30,3



Test 16- SulfaTrap R7H

Caratterizzazione:

Analisi BET

Condizioni di test:

 $T = 30^{\circ}C$

 $GHSV = 1500 \ 1/h$

Massa = 37.23 g

Concentrazione iniziale H2S = 500ppm

Composizione: CH4 = 50%, CO2 = 50 %, O2= 0 %, RH= 0 %

Sorbente	BT time [h]	SAT. time [h]	BT.ads.CAP [%]	SAT.adc.CAP [%]	A _{BET} [m ² /g]
SulfaTrap R7H	32.03	N/D	2.28	N/D	30,3



Test 17- SulfaTrap R7H

Caratterizzazione:

Analisi BET

Condizioni di test:

 $T = 30^{\circ}C$

GHSV = 1500 1/h

Massa = 37.26 g

Concentrazione iniziale H2S = 500ppm

Composizione: CH4 = 50%, CO2 = 49,5 %, O2= 0,5 %, RH= 0 %

Sorbente	BT time [h]	SAT. time [h]	BT.ads.CAP [%]	SAT.adc.CAP [%]	A _{BET} $[m^2/g]$
SulfaTrap R7H	59.69	N/D	4.45	N/D	30,3



Test 18- SulfaTrap R7H

Caratterizzazione:

Analisi BET

Condizioni di test:

 $T = 30^{\circ}C$

 $GHSV = 1500 \ 1/h$

Massa = 37.28 g

Concentrazione iniziale H2S = 500ppm

Composizione: CH4 = 50%, CO2 = 49,5 %, O2= 0,5 %, RH= 0 %

Sorbente	BT time [h]	SAT. time [h]	BT.ads.CAP [%]	SAT.adc.CAP [%]	A _{BET} $[m^2/g]$
SulfaTrap R7H	15.24	N/D	1.14	N/D	30,3



Test 19- SulfaTrap R7H

Caratterizzazione:

Analisi BET

Condizioni di test:

 $T = 30^{\circ}C$

 $GHSV = 1500 \ 1/h$

Massa = 37.26 g

Concentrazione iniziale H2S = 500ppm

Composizione: CH4 = 60%, CO2 = 39,5 %, O2= 0,5 %, RH= 40-45%

Sorbente	BT time [h]	SAT. time [h]	BT.ads.CAP [%]	SAT.adc.CAP [%]	A _{BET} $[m^2/g]$
SulfaTrap R7H	10.69	N/D	0.80	N/D	30,3



Test 20- SulfaTrap R7H

Caratterizzazione:

Analisi BET

Condizioni di test:

 $T = 30^{\circ}C$

 $GHSV = 1500 \ 1/h$

Massa = 37.24 g

Concentrazione iniziale H2S = 500ppm

Composizione: CH4 = 50%, CO2 = 50 %, O2= 0 %, RH= 0 %

Sorbente	BT time [h]	SAT. time [h]	BT.ads.CAP [%]	SAT.adc.CAP [%]	A _{BET} $[m^2/g]$
SulfaTrap R7H	90.86	N/D	6.78	N/D	30,3



Analizzando tutte le schede possiamo trarre le seguenti conclusioni per quanto riguarda il SulfaTrap R7H (

Figura 24):

- 1. Sembra avere una scarsa ripetibilità, probabilmente dovuta alla maggiore dimensiona media dei pellet rispetto al Norit RGM 3
- 2. La presenza dell' O₂ sembra portare ad un lieve miglioramento, visibile nei test 17 e 18
- 3. La presenza dell'H₂O porta sempre a basse performance, le curve dei test 15 e 19 sono senza dubbio le peggiori
- 4. L'assenza dell'O₂ e dell'H₂O sembra essere la migliore condizione possibile, la curva del test 16 è buona e la capacità di adsorbimento è assolutamente la migliore registrata
- 5. L'area superficiale specifica è molto inferiore a quella di altri materiali adsorbenti
- 6. Tutti i test hanno presentato tempi di breakthrough molto alti per cui si è scelto di interromperli prima di arrivare a saturazione, motivo per cui sulle ordinate non andiamo mai oltre i 25 ppm
- 7. In generale la capacità di adsorbimento non è elevata, ma i tempi di raggiungimento del breakthrough sono alti, ciò potrebbe essere spiegato dalla maggior quantità di massa analizzata durante ogni test a causa della maggior densità del SulfaTrap R7H rispetto agli altri materiali. I tempi a breakthrough sono assolutamente paragonabili a quelli del Norit RGM 3, con la maggior parte dei test compresa tra le 20 e le 40 ore fino a raggiungere il massimo nelle condizioni migliori intorno alle 90 ore



Figura 24 Grafico con tutti i test effettuati sul SulfaTrap R7H, test 15 azzurro, test 16 arancione, test 17 grigio, test 18 giallo, test 19 blu, test 20 verde

Test 6- Norit RGM 3

Caratterizzazione:

Analisi BET

Condizioni di test:

 $T = 30^{\circ}C$

GHSV = 1500 1/h

Massa = 11.20 g

Concentrazione iniziale H2S = 500ppm

Composizione: CH4 = 50%, CO2 = 50 %, O2= 0 %, RH= 0 %

Sorbente	BT time [h]	SAT. time [h]	BT.ads.CAP [%]	SAT.adc.CAP [%]	A _{BET} $[m^2/g]$
Norit RGM 3	9.48	22.40	2.35	4.05	1031.4



Test 7- Norit RGM 3

Caratterizzazione:

Analisi BET

Condizioni di test:

 $T = 30^{\circ}C$

GHSV = 1500 1/h

Massa = 14.05 g

Concentrazione iniziale H2S = 500ppm

Composizione: CH4 = 50%, CO2 = 50 %, O2= 0 %, RH= 0 %

Sorbente	BT time [h]	SAT. time [h]	BT.ads.CAP [%]	SAT.adc.CAP [%]	A _{BET} [m ² /g]
Norit RGM 3	13.83	28.87	2.74	4.16	1031.4



Test 8- Norit RGM 3

Caratterizzazione:

Analisi BET

Condizioni di test:

 $T = 30^{\circ}C$

GHSV = 1500 1/h

Massa = 14.20 g

Concentrazione iniziale H2S = 500ppm

Composizione: CH4 = 50%, CO2 = 49.5 %, O2= 0.5 %, RH= 0 %

Sorbente	BT time [h]	SAT. time [h]	BT.ads.CAP [%]	SAT.adc.CAP [%]	A _{BET} [m ² /g]
Norit RGM 3	28.33	N/D	5.55	N/D	1031.4



Test 9- Norit RGM 3

Caratterizzazione:

Analisi BET

Condizioni di test:

 $T = 30^{\circ}C$

GHSV = 1500 1/h

Massa = 14.20 g

Concentrazione iniziale H2S = 500ppm

Composizione: CH4 = 60%, CO2 = 39.5 %, O2= 0.5 %, RH= 40-45 %

Sorbente	BT time [h]	SAT. time [h]	BT.ads.CAP [%]	SAT.adc.CAP [%]	A _{BET} [m ² /g]
Norit RGM 3	86.36	N/D	16.89	N/D	1031.4



Test 10- Norit RGM 3

Caratterizzazione:

Analisi BET

Condizioni di test:

 $T = 30^{\circ}C$

GHSV = 1500 1/h

Massa = 14.20 g

Concentrazione iniziale H2S = 500ppm

Composizione: CH4 = 50%, CO2 = 50 %, O2= 0 %, RH= 0 %

Sorbente	BT time [h]	SAT. time [h]	BT.ads.CAP [%]	SAT.adc.CAP [%]	A $_{BET} [m^2/g]$
Norit RGM 3	13.31	N/D	2.61	N/D	1031.4



Test 14- Norit RGM 3

Caratterizzazione:

Analisi BET

Condizioni di test:

 $T = 30^{\circ}C$

GHSV = 1500 1/h

Massa = 14.20 g

Concentrazione iniziale H2S = 500ppm

Composizione: CH4 = 60%, CO2 = 39.5 %, O2= 0.5 %, RH= 40-45 %

Sorbente	BT time [h]	SAT. time [h]	BT.ads.CAP [%]	SAT.adc.CAP [%]	A $_{BET} [m^2/g]$
Norit RGM 3	94.68	N/D	18.53	N/D	1031.4



Test 21- Norit RGM 3

Caratterizzazione:

Analisi BET

Condizioni di test:

 $T = 30^{\circ}C$

GHSV = 1500 1/h

Massa = 14.20 g

Concentrazione iniziale H2S = 750ppm

Composizione: CH4 = 75 %, CO2 = 24.5 %, O2= 0.5 %, RH= 40-45 %

Sorbente	BT time [h]	SAT. time [h]	BT.ads.CAP [%]	SAT.adc.CAP [%]	A $_{BET} [m^2/g]$
Norti RGM 3	23.41	N/D	6.86	N/D	1031.4



Analizzando tutte le schede possiamo trarre le seguenti conclusioni per quanto riguarda il Norit RGM 3 (Figura 25):

- 1. La presenza dell'O₂ sembra avere un'ottima influenza sulle prestazioni, infatti in tutti i test in cui è presente abbiamo un netto miglioramento della capacità di adsorbimento, il test 8 ne è un chiaro esempio
- 2. La presenza dell'H₂O insieme all'O₂ porta ad ottenere i risultati migliori, basta guardare i test 9 e 14
- 3. L'area superficiale specifica è molto alta
- 4. Alcuni test hanno presentato tempi di breakthrough molto alti per cui si è scelto di interrompere il test prima di arrivare a saturazione, tutti tranne i test 6 e 7 che infatti sono gli unici ad arrivare a 500 ppm
- 5. Nel test 21 si è scelto di modificare la concentrazione iniziale dell' H₂S da 500 a 750 ppm e si può notare una capacità di adsorbimento al breakthrough inferiore. L'alto carico di H₂S porta al raggiungimento del breakthrough in tempi minori e con un andamento simile al test 8, quindi con O₂ ma senza H₂O, almeno nelle fasi iniziali. La grande concentrazione di H₂S fa si che l'impregnante presente del materiale reagisca in breve tempo andando a sviluppare una grande quantità di prodotti, che probabilmente occluderanno alcuni pori, e portando ad un rapido aumento della pendenza della curva.



Figura 25 Grafico con tutti i test effettuati sul Norit RGM 3, test 6 azzurro, test 7 arancione, test 8 grigio, test 9 giallo, test 10 viola, test 14 verde, test 21 rosso

Abbiamo anche svolto delle analisi BET post mortem sul Norit RGM 3, **Tabella 3**, che mostrano come all'aumentare della capacità di adsorbimento diminuisca l'area superficiale specifica del materiale. La motivazione di questo fenomeno risiede della maggior quantità di prodotti di reazione presenti che occludono una maggior quantità di pori.

No O ₂ , No H ₂ O	Si O ₂ , No H ₂ O	Si O ₂ , Si H ₂ O
$855.5 \text{ m}^2/\text{g}$	$720.1 \text{ m}^2/\text{g}$	$469.9 \text{ m}^2/\text{g}$

Tabella 3 Analisi BET in differenti casi post mortem

5. Discussione

Ora che abbiamo a disposizione i dati raccolti dai nostri esperimenti e quelli presenti in letteratura possiamo passare al confronto, in modo da capire se i materiali testati possono o meno essere dei buoni candidati al fine del progetto W2W[5].

Partiamo coi risultati delle BET, per il Norit RGM 3 vergine, ricordando che esso è un carbone attivo impregnato, abbiamo misurato un'area superficiale specifica di 1031,4 m²/g, perfettamente in linea con l'aspettativa per i carboni attivi impregnati che solitamente mostrano un'area superficiale specifica tra i 650 m²/g e i 1600 m²/g, intervallo in cui rientrano tutti i carboni attivi presenti nella **Tabella 2**. Per quanto riguarda il SulfaTrap R7H abbiamo un'area superficiale specifica di 30,3 m²/g che è bassa rispetto alle normali allumine impregnate che si aggirano tra i 50 e i 250 m²/g. L'abbassamento dell'area misurato sul Norit RGM 3 post mortem combacia perfettamente con l'analisi della letteratura sul meccanismo di reazione, infatti i prodotti di reazione tra l'H₂S e il Cu, o meglio i suoi ossidi, sono particolarmente ingombranti e vanno facilmente ad occludere i pori, per cui una migliore efficienza di rimozione dell'H₂S porta ad un maggior sviluppo di prodotti ingombranti che portano ad una maggiore riduzione dell'area superficiale specifica.

Prima di andare a confrontare le capacità di adsorbimento è doveroso spendere due parole sull'importanza che hanno i parametri operativi durante lo svolgimento dei test. La presenza dell'H₂O e dell'O₂ possono impattare direttamente sul meccanismo di reazione andandolo a modificare in maniera importante, le variazioni della temperatura in un processo di adsorbimento possono fare un enorme differenza, il GHSV ci indica sostanzialmente la quantità di H₂S che arriva al materiale e può modificare di molto i tempi per il raggiungimento del breakthrough e quindi modificare i valori della capacità di adsorbimento ad esso correlati, così come la concentrazione iniziale dell'H₂S. Inoltre per riuscire a fare un confronto più efficace ci sarebbe il bisogno di avere a disposizione tutte le capacità di adsorbimento a saturazione, in modo da avere una minor dipendenza dai parametri, ma per motivi tecnici e logistici tratteremo principalmente i risultati a breakthrough. Parametro non trattato direttamente, ma comunque importante ai fini dell'obbiettivo di W2W è il costo dei materiali che non può essere eccessivo. Un'ultima precisazione va fatta riguardo i risultati trovati in letteratura, quasi ogni articolo utilizza differenti concentrazioni di H₂S e usa come breakthrough il punto in cui nel flusso in uscita la presenza dell'inquinante raggiunge un determinato valore; nel nostro caso partiamo da 500 ppm di H₂S e con un breakthrough fissato all'1%, ovvero 5 ppm, ma negli articoli citati si parte sempre da una minore o maggiore concentrazione dell' H₂S e il breakthrough varia tra l'1% e il 5%, per cui in nessun caso citato si hanno le medesime condizioni rispetto ai nostri esperimenti. Si è cercato pertanto di identificare delle linee guida valide tenendo in considerazione tutte le possibili variati appena espresse, in modo da capire genericamente la validità e il livello prestazionale dei nostri materiali.

Partiamo coi risultati del SulfaTrap R7H, che ricordiamo essere un'allumina impregnata. Purtroppo in letteratura l'allumina non è stata trattata in maniera esaustiva e i dati a riguardo sono pochi. Le capacità di adsorbimento a breakthrough percentuali del SulfaTrap R7H si presentano in linea coi risultati ottenuti da substrati allumino silicati impregnati con il rame, intorno al 3% [19], e oscillano tra l'0,8% e il 6,8%, il che significa che nelle giuste condizioni siamo in grado di avere prestazioni migliori. Complessivamente il rendimento ottenuto rientra nel range raggiunto dalla maggior parte dei materiali anche con substrati differenti anche se, come abbiamo già visto, il tempo necessario al raggiungimento del breakthrough è abbastanza elevato. C'è un caso particolare di un'allumina impregnata non solo col rame ma anche con lo zinco [6] che riesce a raggiungere una capacità di

adsorbimento a saturazione del 35,4%, il quale è un ottimo risultato rispetto alle altre allumine anche se è difficile stimare quanto possa essere a breakthrough in modo da avere un confronto migliore, in ogni caso la presenza dello zinco sinergizza bene col rame e purtroppo non è presente all'interno del SulfaTrap R7H. Nel nostro materiale il rame non è l'unico impregnate presente, c'è anche il calcio seppur in minore quantità, ma purtroppo non sono stati trovati degli studi in letteratura che trattassero l'effetto combinato di questi due metalli. In maniera del tutto inaspettata la presenza dell'H₂O porta ad un minor tasso di rimozione dell'H₂S nei nostri esperimenti anche se la presenza dell'H₂O dovrebbe fornire una maggior quantità di gruppi OH sulla superficie dell'allumina che sono utili alla reazione, cosa che avviene nei risultati della letteratura; questo fenomeno è spiegabile dalla differente composizione del SulfaTrap R7H che oltre al rame e al calcio presenta anche altri impregnati utilizzati apposta per migliorarne le prestazioni a secco, come specificato dalla casa produttrice, e questo va sicuramente ad inficiare sulle prestazioni in umido. Possiamo affermare che il SulfaTrap R7H raggiunge la massima capacità di adsorbimento in condizioni secche e anaerobiche arrivando fino ad un picco del 6,8% a breakthrough, nessun dato in letteratura riguardante substrati alluminosilicati raggiunge valori così alti a parità di condizioni.

Per quanto riguarda il Norit RGM 3, un carbone attivo impregnato, i valori rilevati per la capacità di adsorbimento a breakthrough variano tra il 2,35% e il 18,53%. Questo intervallo di valori è molto ampio e ciò deriva dalla variazione della composizione del flusso, principalmente la presenza dell'O2 e dell'H2O portano ad un enorme miglioramento nella rimozione dell'H2S, effetto coerente e motivato dalla letteratura. I valori riportati nella Tabella 2 riguardanti i carboni attivi oscillano anch'essi molto, dallo 0,44% al 66,7%, sempre riguardanti la capacità di adsorbimento a breakthrough, ma anche in questo caso la composizione del flusso è molto variabile così come i parametri operativi. Una cosa che sembra evidente, grazie ai pochi risultati sulla capacità di adsorbimento a saturazione, è l'effetto positivo dell'O₂ e dell'H₂O per i carboni attivi, infatti per tutti i casi in cui non sono presenti [1] [12] abbiamo delle capacità di adsorbimento a saturazione basse, 2,7%, da notare che in queste condizioni poco favorevoli il Norit RGM 3 si mostra comunque superiore ai risultati trovati in letteratura con valori poco oltre al 4%. Il caso particolare in mancanza di O₂ e di H₂O è rappresentato dall'articolo [11] nel quale si raggiungono capacità di adsorbimento a saturazione superiori al 4%, ciò è motivato dalla differente concentrazione iniziale dell'H2S e dalla composizione del materiale che presenta anche lo zinco oltre al rame, il quale deve avere un ottimo effetto in queste condizioni durante la reazione dato i risultati che riesce a raggiungere. In realtà analizzando tutta la letteratura sembra che i risultati peggiori si hanno quando l'unico impregnante presente è il rame, anche a parità di tutti i parametri, unica eccezione è il caso in cui viene raggiunta un'efficienza del 49,7% [18] che però è motiva dall'elevatissima concentrazione iniziale dell'H₂S, 3000 ppm, dalla concentrazione dell'O₂, 21%, e dal tasso di umidità, 80%, che portano a delle condizioni straordinarie e poco realistiche. La presenza di altri impregnati anche in condizioni umide e aerobiche, come il magnesio[10], il calcio nel nostro caso, il tungsteno o lo zinco[18], porta sempre a delle prestazioni migliori. Nel caso del magnesio [10] e dello zinco [18] abbiamo i parametri operativi più simili ai nostri per cui il confronto è più attendibile e ne emerge che il Norit RGM 3 presenta la capacità di adsorbimento a breakthrough maggiore superando il 15% nel caso in cui siano presenti O2 e H2O, mentre per gli altri due non superiamo mai il 12%. L'effetto sinergizzante dello zinco e del magnesio è stato spiegato nel Capitolo 2, in cui si è visto come la presenza di questi due metalli vada a modificare la reazione di rimozione dell'H₂S, purtroppo non abbiamo trovato articoli in cui venisse affiancato il calcio al rame come impregnante per poter descrivere meglio il meccanismo di reazione del Norit RGM 3. Per quanto riguarda il tungsteno [18] le condizioni operative sono molto differenti, sia come concentrazione dell'H₂S sia come presenza di O₂ e H₂O, per cui un confronto non sarebbe molto attendibile, si può però supporre, anche grazie all' [1], che il tungsteno sia un ottimo impregnante per i carboni attivi che porta sempre a prestazioni maggiori; ricordiamo però che il tungsteno ha un costo molto più elevato rispetto agli altri impregnanti citati. Per concludere sfruttiamo gli unici due risultati sulla capacità di adsorbimento a saturazione del Norit RGM 3 per fare un paragone più attendibile coi dati della letteratura, nel nostro caso la capacità di adsorbimento è intorno al 4%, perfettamente in linea con l'articolo[8], che è l'unico che tratta solo il rame come impregnante ma utilizza 1'O₂ e l'H₂O, cosa che non avviene per i nostri test a saturazione.[NO_PRINTED_FORM]

In conclusione possiamo affermare che tra i materiali testati e quelli trovati in letteratura il Norit RGM 3 è tra i migliori se utilizzato in condizioni umide e aerobiche, questo perchè la presenza dell' O_2 non solo facilità il funzionamento del rame ma sinergizza anche coi gruppi funzionali superficiali dei carboni attivi e l'H₂O va ad aumentare la presenza di gruppi OH superficiali utili per la rimozione dell'H₂S.

6. Conclusione

Nel progetto W2W[5], in cui si muove il nostro gruppo di ricerca, si cerca una soluzione per l'utilizzo del biogas come fonte energetica per le celle combustibili in impianti di piccola e media dimensione. Uno dei maggiori problemi riguarda la pulizia del biogas dagli inquinanti che potrebbero compromettere la cella combustibile e normalmente contenuti nel biogas, tra questi i più pericolosi sono quelli contenenti zolfo. L'H₂S, il CH₄S e il COS sono stati studiati per primi da differenti gruppi di ricerca e nel nostro caso ci è stato affidato l'H₂S. Stiamo testando vari materiali attualmente già in commercio per la rimozione di sostanze contenenti zolfo in modo da verificare la possibilità di scegliere uno di questi come possibile soluzione al problema. Il Norit RGM 3 e il SulfaTrap R7H si sono dimostrati i migliori fra i materiali testati fin ora, entrambi sono dei substrati porosi ad alta area superficiale con una dispersione di ossidi metallici, principalmente a base rame, che svolgono effettivamente la rimozione dell'H2S. Il meccanismo di reazione tra gli ossidi di rame e l'H2S è stato precedentemente spiegato in modo da motivare la scelta di questi materiali ed è stato effettuato un confronto con la letteratura presente su questo argomento. Dalla trattazione precedente emerge che il SulfaTrap R7H si è dimostrato essere tra i migliori materiali in condizioni secche e anaerobiche mentre il Norit RGM 3 si presenta tra i migliori materiale in condizioni umide e aerobiche, la loro capacità di rimozione dell' H₂S elevata unita ai tempi di breakthrough alti e al costo sostenuto li rendono la scelta ideale nelle condizioni sopra indicate, anche se bisogna specificare che la sola rimozione dell'H₂S non è sufficiente per il raggiungimento dell'obbiettivo di W2W, la loro capacità di rimozione anche del CH₄S e del COS dev'essere ancora verificata in quanto la speranza è quella di trovare un unico materiale in grado di agire su tutti gli inquinanti. Inoltre i test sulla rimozione dell' H₂S stanno ancora proseguendo da parte del nostro gruppo e per quanto il Norit RGM 3 sia attualmente il migliore, nelle condizioni realistiche di utilizzo, ciò non toglie la possibilità che materiali testati in futuro possano superare le sue performance o magari essere adatti ad una maggior varietà di inquinanti. Nel caso in cui un singolo materiale, alla fine della ricerca, non fosse in grado di agire su tutti i composti a base zolfo si passerà ad un sistema costituito da più materiali, ognuno con una funzione specifica, in cui sicuramente il Norit RGM 3 andrà tenuto in considerazione per la rimozione dell' H₂S. Ricordiamo ancora una volta l'importanza dei parametri selezionati per svolgere i test che influenzano parecchio i risultati e che cercano di riprodurre delle reali condizioni operative in cui poi dovrà andare a lavorare il materiale, queste stesse condizioni possono essere variabili tra un impianto e un altro e possono anche essere modificate apposta per massimizzare le prestazioni, nel nostro caso per mantenere un basso costo l'ideale sarebbe riuscire ad utilizzare il biogas senza pretrattamenti e quindi con la presenza di ossigeno e acqua, motivo in più che porta a tenere in alta considerazione il Norit RGM 3 che in queste condizioni mostra le massime prestazioni e a scartare altri materiali più prestazionali ma troppo costosi, come i carboni attivi impregnati col tungsteno.

7. Bibliografia

- A. Golmakani, S. Ali Nabavi, B. Wadi, and V. Manovic, "Advances, challenges, and perspectives of biogas cleaning, upgrading, and utilisation," *Fuel*, vol. 317, p. 123085, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.FUEL.2021.123085.
- H. Madi, S. Diethelm, C. Ludwig, and J. van Herle, "Organic-sulfur poisoning of solid oxide fuel cell operated on bio-syngas," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 28, pp. 12231–12241, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2016.06.014.
- X. Li *et al.*, "Efficient removal of carbonyl sulfur and hydrogen sulfide from blast furnace gas by one-step catalytic process with modified activated carbon," *Applied Surface Science*, vol. 579, p. 152189, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.APSUSC.2021.152189.
- [4] G. Piechota, "Removal of siloxanes from biogas upgraded to biomethane by Cryogenic Temperature Condensation System," *Journal of Cleaner Production*, vol. 308, p. 127404, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2021.127404.
- [5] "Waste 2 Watts." https://waste2watts-project.net/ (accessed Jun. 21, 2022).
- [6] M. Yin *et al.*, "Insights into the mechanism of low-temperature H2S oxidation over Zn–Cu/Al2O3 catalyst," *Chemosphere*, vol. 291, p. 133105, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.133105.
- Y. Li, Y. Lin, Z. Xu, B. Wang, and T. Zhu, "Oxidation mechanisms of H2S by oxygen and oxygencontaining functional groups on activated carbon," *Fuel Processing Technology*, vol. 189, pp. 110–119, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.FUPROC.2019.03.006.
- [8] C. C. Huang, C. H. Chen, and S. M. Chu, "Effect of moisture on H2S adsorption by copper impregnated activated carbon," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, no. 3, pp. 866–873, Aug. 2006, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2006.01.025.
- [9] D. Montes *et al.*, "Reactive H2S chemisorption on mesoporous silica molecular sievesupported CuO or ZnO," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 168, pp. 111–120, Mar. 2013, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2012.09.018.
- [10] E. M. Cepollaro, D. Caputo, N. Gargiulo, F. A. Deorsola, S. Cimino, and L. Lisi, "H2S catalytic removal at low temperature over Cu- and Mg- activated carbon honeycombs," *Catalysis Today*, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.CATTOD.2021.11.027.
- G. de Falco *et al.*, "Synergic effect of Zn and Cu oxides dispersed on activated carbon during reactive adsorption of H2S at room temperature," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 257, pp. 135–146, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2017.08.025.
- [12] J. Wang, L. Wang, H. Fan, H. Wang, Y. Hu, and Z. Wang, "Highly porous copper oxide sorbent for H2S capture at ambient temperature," *Fuel*, vol. 209, pp. 329–338, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.FUEL.2017.08.003.
- [13] L. Micoli, G. Bagnasco, and M. Turco, "H2S removal from biogas for fuelling MCFCs: New adsorbing materials," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 4, pp. 1783– 1787, Jan. 2014, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2013.10.126.

- [14] A. Luperto, "Corso di: SCIENZA E TECNOLOGIA DEI MATERIALI CERAMICI presso l'Università degli studi di Lecce."
- [15] A. N. Cancelli and A. Chiechi, "L'Allumina e le sue Applicazioni."
- [16] A. L. E. team: F. S. P. G. A. A. L. della S. S. M. P. team: S. B. T. S. T. W. J. I. H. M. POLITO team: Marta Gandiglio, "Unlocking unused bio-WASTE resources with loW cost cleAning and Thermal inTegration with Solid oxide fuel cells." 2019.
- [17] E. Laperdrix *et al.*, "Selective Oxidation of H2S over CuO/Al2O3: Identification and Role of the Sulfurated Species formed on the Catalyst during the Reaction," *Journal of Catalysis*, vol. 189, no. 1, pp. 63–69, Jan. 2000, doi: 10.1006/JCAT.1999.2691.
- [18] S. Chen, Y. Guo, J. Zhang, Y. Guo, and X. Liang, "CuFe2O4/activated carbon adsorbents enhance H2S adsorption and catalytic oxidation from humidified air at room temperature," *Chemical Engineering Journal*, vol. 431, p. 134097, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.134097.
- B. Elyassi *et al.*, "A high-performance adsorbent for hydrogen sulfide removal," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 190, pp. 152–155, May 2014, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2014.02.007.
- [20] "Tecnodelta s.r.l." http://www.tecnodeltaimpianti.com/main.php?l=en (accessed Jun. 22, 2022).
- [21] "Siegrist GmbH tecnologia di misurazione e analisi." https://siegrist.de/ (accessed Jun. 21, 2022).
- [22] "Bronkhorst." https://www.bronkhorst.com/int/products/gas-flow/el-flow-select/ (accessed Jun. 21, 2022).