



Ricerca di Sistema elettrico

Studio di sorbenti per l'arricchimento in H_2 e cattura di CO_2 di gas reale da gassificazione biomasse

D. Barisano, R. Agostini, A. Villone, F. Nanna

STUDIO DI SORBENTI PER L'ARRICCHIMENTO IN H₂ E CATTURA DI CO₂ DI GAS REALE DA GASSIFICAZIONE BIOMASSE

D. Barisano, R. Agostini, A. Villone, F. Nanna (ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: Bioenergie

Obiettivo: Tecnologie per la gassificazione delle biomasse e l'upgrading del syngas a biometano di sintesi

Responsabile del Progetto: Vincenzo Gerardi, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PRODUZIONE DI BIOSNG DA GAS DI GASSIFICAZIONE BIOMASSE.....	5
3 CAPTAZIONE DI CO ₂ DA GAS REALE DI GASSIFICAZIONE BIOMASSA	6
3.1 PRODUZIONE DI GAS REALE DA GASSIFICAZIONE DI BIOMASSA.....	6
3.2 SET-UP SPERIMENTALE PER I TEST DI CAPTAZIONE WGS E SIMULTANEA RIMOZIONE DI CO ₂	9
3.2.1 <i>Sorbenti di Sorption Enhanced Water Gas Shift</i>	9
3.2.2 <i>Preparazione reattore e pre-attivazione sorbente</i>	9
3.2.3 <i>Test ciclici di SEWGS con gas reale</i>	10
4 RISULTATI E DISCUSSIONE	11
4.1 TEST CICLICI DI SORPTION ENHANCED WATER GAS SHIFT (SEWGS)	11
4.2 CARATTERIZZAZIONI MATERIALI POST TEST.....	13
5 CONCLUSIONI.....	14
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	15

Sommario

In accordo con gli obiettivi della linea di ricerca denominata “Tecnologie per la gassificazione delle biomasse e l’upgrading del syngas a biometano di sintesi”, sono state condotte attività sperimentali finalizzate alla valutazione delle prestazioni di sorbenti SEWGS per la cattura reversibile di CO₂ e simultanea reazioni di WGS da poter utilizzare per l’aggiustamento della composizione di gas reale di gassificazione. L’obiettivo finale è quello di sviluppare un processo a “secco” per la produzione di BioSNG a partire da gas di gassificazione biomasse che insieme al raggiungimento della giusta composizione del gas permetta anche di migliorare l’efficienza energetica complessiva del processo.

A tal fine è stata condotta una campagna sperimentale di verifica delle prestazioni di quattro sorbenti risultati tra i più promettenti a valle di una attività di screening e valutazioni preliminari condotte in precedenti annualità. I sorbenti identificati sono: le idrotalciti Mg/Al impregnati con K₂CO₃ (HT1K e PMG70/K) per impieghi a temperatura di 400 °C, l’idrocalumite Ca/Al (HT2) e l’idrotalcite mista Ca/Mg/Al (HT3) per impieghi a 600 °C. Tali sorbenti sono stati utilizzati in forma granulare ($\varnothing = 1\div 2$ mm) con gas reale di gassificazione prodotto ad un impianto prototipale da 1000 kW_t per valutarne le prestazioni di stabilità in condizioni cicliche e sotto l’azione del contenuto residuo dei contaminanti presenti nel gas iniziale, tar in particolare.

Portato il gas ad un contenuto di umidità di circa il 30%v, le prove condotte hanno confermato l’instaurarsi della reazione di WGS attraverso cui produrre l’arricchimento di H₂ nella miscela di partenza e l’efficacia dei quattro sorbenti nel rimuovere la CO₂, permettendo in questo modo di generare una corrente di H₂ da utilizzare per un aggiustamento interno dei rapporti H₂/CO e H₂/CO₂ del gas in esame a valori più adeguati alla loro conversione in metano. Prove cicliche di captazione CO₂ e rigenerazione hanno fornito indicazione sulla stabilità nel tempo dei materiali utilizzati. Per le due idrotalciti HT1K e PMG70/K l’analisi dei risultati sperimentali ha indicato valori di captazione media confrontabili, rispettivamente di 0,9 e 0,75 mmol_{CO2}/g_{sorb}. Per gli altri due sorbenti, HT2 e HT3, in accordo con l’effetto migliorativo associato alla presenza di calcio, sono state stimate capacità sorbenti superiori, con valori medi maggiori di 2,5 mmol_{CO2}/g_{sorb}.

La stabilità nelle prestazioni dei materiali utilizzati è stata supportata anche dai risultati delle caratterizzazioni chimiche e morfologiche condotte su campioni dei quattro sorbenti recuperati a fine prova condotte presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale l’Università degli Studi de L’Aquila.

Rispetto ai materiali pre-test, l’analisi al SEM (*Scanning Electron Microscope*) ha indicato che l’utilizzo ciclico dei materiali non ha comportato significative modifiche strutturali. Analogamente l’analisi EDX (*Energy Dispersive X-ray*) ha indicato una distribuzione degli elementi presenti sostanzialmente omogenea. Da ultimo, il confronto sugli spettri FTIR acquisiti sui materiali pre e post-test, non avendo evidenziato comparsa di segnali di molecole organiche aromatiche ha permesso di escludere l’accumulo sui sorbenti di residui riconducibili al tar presente nel gas iniziale (es. benzene, toluene, fenolo e naftalene).

1 Introduzione

Nel settore energetico, l'Italia ha una forte dipendenza dalle importazioni estere di combustibili fossili e a livello europeo presenta un livello di dipendenza energetica tra i più elevati, 76.9% al 2013 [1]. Relativamente al gas naturale, dati ufficiali del Ministero dello Sviluppo Economico indicano che nel 2015 i consumi nazionali sono stati di circa 68 miliardi di mc, e di questi solo una percentuale del 10 % sono stati coperti da produzione interna [2, 3]. L'elevata dipendenza dalle importazioni dall'estero, unitamente all'adesione alle iniziative europee in materia di clima e ambiente, quali il pacchetto energia "20-20-20" [4], e le versioni successive che fissano gli obiettivi da conseguire al 2030 e al 2050 [5, 6], hanno avviato anche in Italia azioni finalizzate alla piena valorizzazione ed utilizzo di tutte le fonti rinnovabili disponibili sul territorio nazionale, tra queste le biomasse. In accordo con la definizione¹ attualmente in uso [7], per ottenere energia dalle biomasse si possono adottare diversi processi che si differenziano tra loro per la tipologia del materiale di partenza [8, 9]. Per le biomasse legnose solide, un processo particolarmente interessante è la gassificazione. Si tratta di un processo termochimico di ossidazione sub-stechiometrica attraverso cui un combustibile solido viene convertito in uno gassoso più flessibile e versatile [10]. Dopo opportuna purificazione il gas prodotto può essere utilizzato tal quale per generare energia elettrica e calore, oppure come base di sintesi per produrre vettori energetici secondari, liquidi e gassosi, tra cui il metano. Il processo di gassificazione delle biomasse legnose residuali, diventa così una strada ambientalmente sostenibile per convertire un residuo in una risorsa e un utile strumento attraverso cui contribuire insieme ad altre soluzioni, quale ad esempio la produzione di biogas, a mitigare la dipendenza del settore energetico nazionale dalle importazioni di gas naturale.

2 Produzione di BioSNG da gas di gassificazione biomasse

Nell'ambito degli obiettivi realizzativi del progetto *Bioenergia* del programma *Ricerca di Sistema Elettrico* sono state condotte attività finalizzate allo sviluppo di un processo per la produzione di BioSNG da biomassa attraverso il processo termochimico della gassificazione. Nel presente rapporto sono descritte attività e risultati conseguiti in riferimento ad una sperimentazione finalizzata all'individuazione di sorbenti per la promozione simultanea della cattura reversibile di CO₂ e reazione di *Water Gas Shift* da poter utilizzare nell'aggiustamento della composizione del gas prodotto gas gassificazione di biomassa. Tale gas infatti viene prodotto ad una composizione che, in termini di contenuto di H₂, CO e CO₂, non lo rende immediatamente utilizzabile per produrre metano, ma necessita di un arricchimento in H₂ a valori tali da consentire sia la conversione di CO sia di CO₂ in CH₄.

A tal fine nel corso di attività pregresse, sono stati preparati e selezionati alcuni materiali sperimentali. Da queste valutazioni i sorbenti più promettenti sono risultati essere due idrotalcitici Mg/Al impregnati con K₂CO₃ (HT1K e PMG70/K), una idrocalumite Ca/Al (HT2) ed una idrotalcite mista Ca/Mg/Al (HT3) [11, 12].

Nel corso dell'attività descritta nel presente documento tali materiali sono stati testati su gas reale prodotto ad un impianto di gassificazione prototipale di taglia 1000 kW_t presente presso il Centro Ricerche Enea di Trisaia. Scopo dell'attività condotta è stato quello di verificare le prestazioni dei quattro materiali selezionati, e la relativa stabilità, in condizioni cicliche e sotto l'azione del contenuto residuo di contaminanti presenti nel gas. In particolare per questi ultimi, l'attenzione è stata focalizzata sulla presenza dei tar.

¹ Biomassa: la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani.

3 Captazione di CO₂ da gas reale di gassificazione biomassa

3.1 Produzione di gas reale da gassificazione di biomassa

In accordo con le finalità di produrre metano da gas di gassificazione biomassa, per i test di aggiustamento della composizione del gas con sorbenti sono state condotte campagne di gassificazione all’impianto prototipale da 1000 kW_t basato sulla tecnologia del letto fluidizzato con ricircolo interno (*Internally Circulating Bubbling Fluidized Bed*, ICBFB) e disponibile presso il CR Enea di Trisaia [13]. In Figura 1 viene presentata una schematizzazione del suo principio di funzionamento. In breve, in questo reattore grazie alla presenza di un setto verticale e all’alimentazione di due correnti di agente gassificante alimentate a portate diverse, alla fluidizzazione del letto di sabbia si sovrappone un movimento di ricircolo della stessa. Rispetto ad un reattore a fluidizzazione convenzionale questa differente modalità di esercizio consente alla biomassa, e ai suoi primi prodotti di reazione, di essere inglobata nel letto di sabbia per più tempo. Le reazioni di gassificazione risultano così più efficaci, con un conseguente miglioramento della resa di conversione in prodotti gassosi. [14, 15].

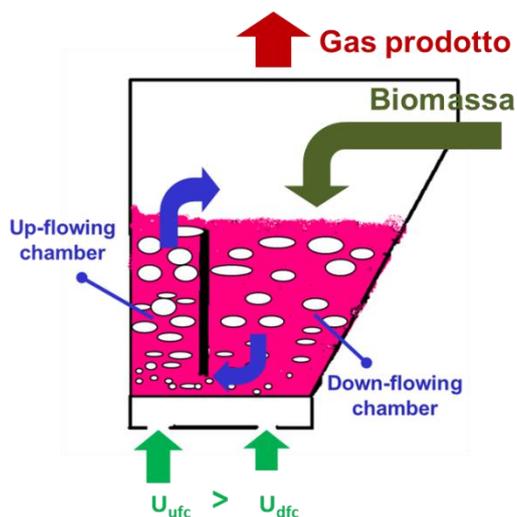


Figura 1. Principio di funzionamento del reattore di gassificazione a letto fluidizzato con ricircolo interno

L’agente gassificante utilizzato in questo impianto è costituito da una miscela ossigeno/vapore. L’utilizzo di tale miscela consente di ottenere un gas combustibile con contenuto di azoto < 10%v², adatto per successive conversioni in *biofuels* e prodotti chimici. Per le specifiche prove di SEWGS è stato utilizzato il gas raccolto nel corso di una campagna di sperimentazione finalizzata all’ottimizzazione dei principali parametri di processo (temperatura, portata di alimentazione, ER e rapporto vapore/biomassa) e alla caratterizzazione delle prestazioni dell’impianto sottoposto ad una importante modifica hardware che ha visto l’integrazione di un sistema di filtrazione gas a candele ceramiche per alta temperatura direttamente nel *freeboard* del reattore di gassificazione (Figure 2 e 3).

² La presenza di azoto nel gas prodotto è da ricondursi alla natura prototipale dell’impianto e alla necessità di utilizzo di N₂ come gas ausiliario al sistema di alimentazione della biomassa. In un impianto industrializzato il suo utilizzo potrebbe essere minimizzato ed eventualmente eliminato.

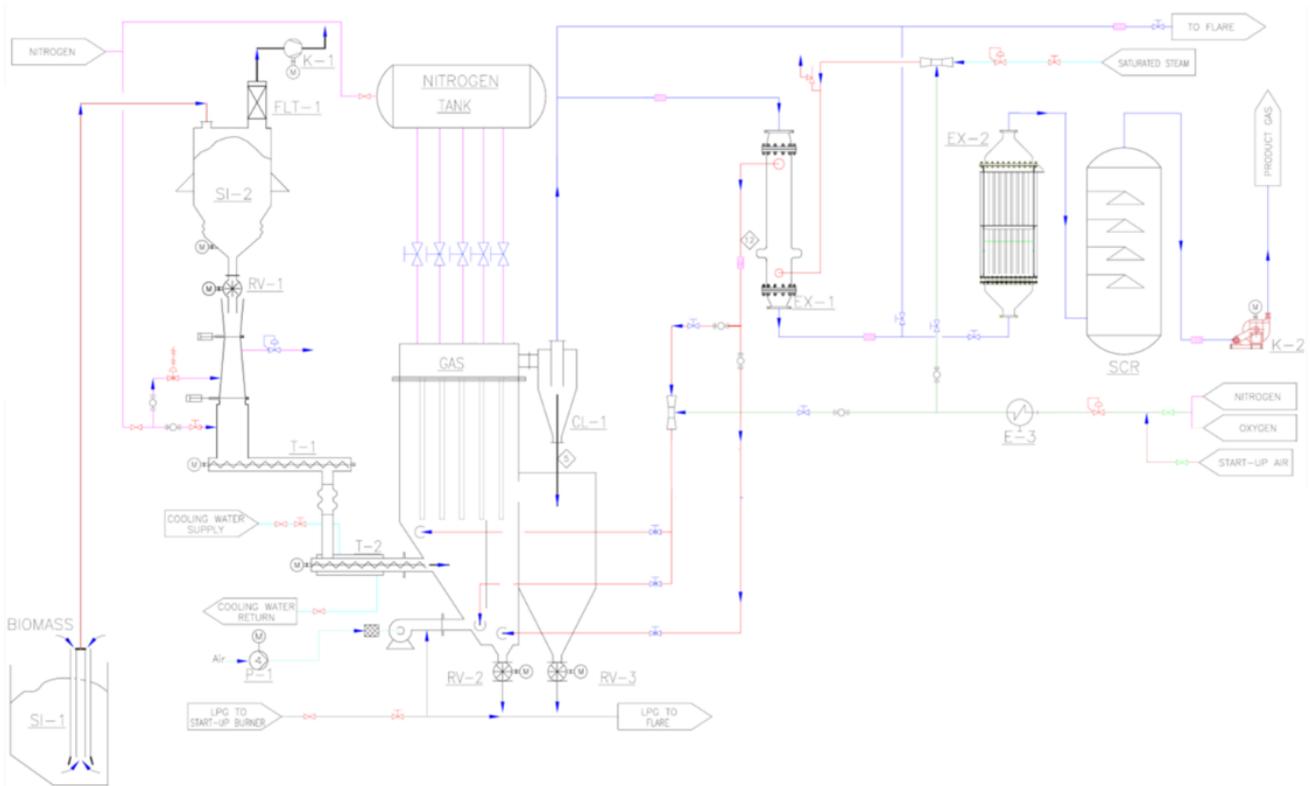


Figura 2. Schema impianto di gassificazione a riciclo interno di potenza termica 1000 kW con sistema di filtrazione *in-single-vessel* a candele ceramiche per filtrazione ad alta temperatura



Figura 3. Dettaglio sul sistema a candele ceramiche per alta temperatura per filtrazione del gas prodotto, integrato nel *freeboard* del reattore di gassificazione ICBFB 1000 kW_t

La sperimentazione è stata condotta utilizzando gusci di mandorle quale biomassa di alimentazione. Il gas prodotto, adeguatamente purificato, è stato compresso a circa 50 bar_a e stoccato in bombole per essere utilizzato sia per la caratterizzazione dei sorbenti SEWGS (*Sorption Enhanced Water Gas Shift*), per il simultaneo arricchimento in H₂ e cattura di CO₂ di cui al presente rapporto di attività, sia come base di alimentazione all'impianto di metanazione BioSNG [16] per la sua conversione in metano, in modo da studiare le prestazioni di entrambi i processi e ottimizzarne le condizioni operative.

In Figura 4 una schematizzazione del processo complessivo che si intende implementare alla scala prototipale dell'impianto ICBFB 1000 kW_t per produrre SNG da biomassa.

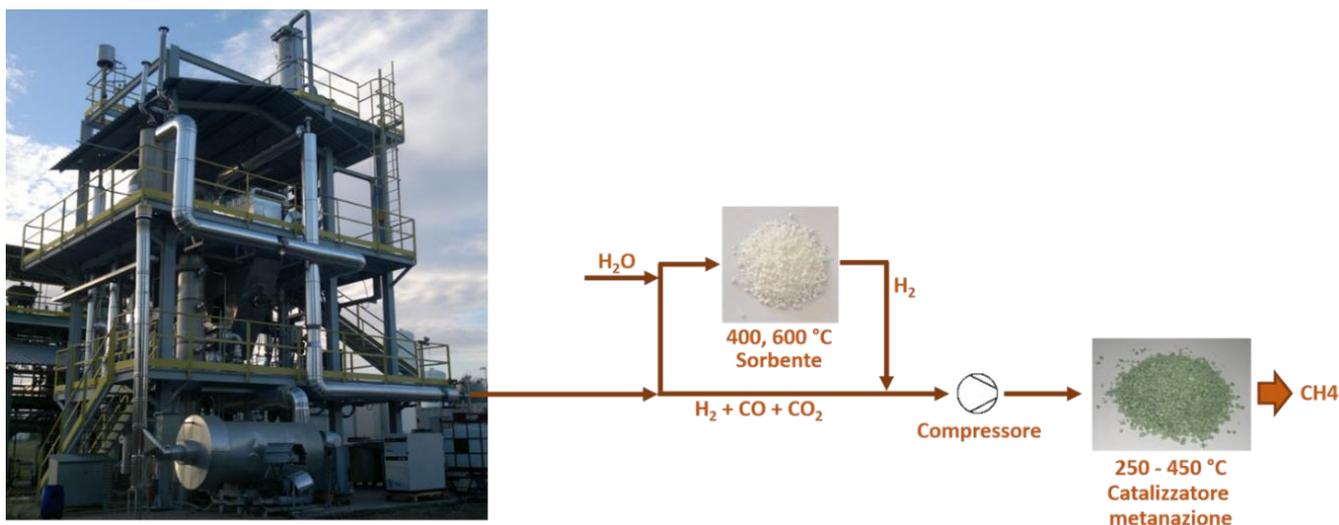


Figura 4. Impianto di gassificazione a letto fluidizzato a riciclo interno di potenza termica 1000 kW e schema di processo per la produzione di BioSNG

In Tabella 1 vengono presentate le principali caratteristiche chimiche e chimico-fisiche dei gusci di mandorle utilizzati, mentre nelle tabelle 2 e 3 sono riassunte le principali caratteristiche del gas prodotto, ovvero la sua composizione in termini di gas permanenti e il contenuto residuo di contaminanti organici e inorganici.

Tabella 1. Caratterizzazioni chimiche e chimico-fisiche della biomassa utilizzata nella campagna di gassificazione all'impianto prototipale ICBFB 1000 kW_t

Gusci di mandorle					
Densità apparente (kg _{ar} /m ³)			Umidità (%p, base umida)		
410			10		
Analisi Immediata (%p, base secca)					
Ceneri		Sostanza Volatile		Carbonio Fisso	
1,2		80,6		18,2	
Analisi Elementare (%p, base secca)					
C	H	N	O	Cl	S
47,9	6,3	0,32	44,3	0,012	0,015
Poteri calorifici (MJ/kg _{secco})					
PCS			PCI		
19,5			18,0		

Tabella 2. Composizione secca del gas reale di gassificazione

Componente	%v (secco)
H ₂	33-34
CO	27-29
CO ₂	23-24
CH ₄	5-6
N ₂	7-8

Tabella 3. Contenuto contaminanti residui nel gas reale di gassificazione

Contaminante	mg/Nm ³ _{secco}
Particolato	20-30
Tar gravimetrico	< 200 ^{a)}
H ₂ S	< 1
HCl	10-20
NH ₃	< 2

a) L'analisi GCMS ha rivelato come principali componenti: benzene, toluene, fenolo e naftalene.

3.2 Set-up sperimentale per i test di captazione WGS e simultanea rimozione di CO₂

3.2.1 Sorbenti di Sorption Enhanced Water Gas Shift

In Tabella 4 sono elencati i quattro tipi di sorbenti SEWGS utilizzati nella sperimentazione con il gas reale prodotto all'impianto da 1000 kW_t. Tali materiali sono stati selezionati sulla base di prove di screening condotte nella scorsa annualità, per i dettagli si rimanda ai relativi rapporti di cui ai riferimenti [11, 12].

Tabella 4. Caratteristiche dei sorbenti SEWGS

Sigla	Preparazione	T test e rigenerazione
HT1K	Idrotalcite HT1, essiccata a 120°C per 24h, calcinata a 400°C per 4ore, impregnata con K ₂ CO ₃ (20% _p finale). Essiccata nuovamente a 120 per 24 ore e calcinata un'ultima volta 400 °C per 4 ore.	400 °C
PMG70/K	Idrotalcite commerciale PMG70, pretrattata a 400 °C, impregnata con K ₂ CO ₃ (22% _p finale) e preattivata a 400 °C.	400 °C
HT2	Sorbente a base di Ca e Al (idrocalumite), essiccata a 120 °C per 24 ore, calcinato a 900 °C per 3 ore.	600 °C, 700 °C
HT3	Sorbente a base di Mg, Ca e Al (idrotalcite mista), essiccata a 120°C per 24 h, calcinato a 900 °C per 3 ore.	600 °C, 700 °C

Ad esclusione del sorbente PMG70/K, tutti i sorbenti considerati sono stati prodotti presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale l'Università degli Studi de L'Aquila [17]. Il PMG70/K è stato invece preparato a partire da una matrice commerciale (*Pural MG70*) per impregnazione con K₂CO₃ seguendo la modalità della incipiente umidità (*IWI, Incipient Wet Impregnation*) [18, 19] fino a raggiungere un contenuto ultimo del 22%_p [20]. Tutti i materiali sono stati utilizzati in forma granulare ($\varnothing = 1 \div 2$ mm) in previsione di una successiva applicazione su scala significativa.

Ai fini delle verifiche di prestazioni sono state condotte prove di SEWGS a due diverse temperature: 400 °C e 600 °C, la prima adottata per la conduzione delle prove con i sorbenti idrotalcitici HT1K e PMG70/K, la seconda è stata adottata per le prove con i sorbenti contenenti calcio, HT2 e HT3. Le due temperature sono state scelte sulla base delle caratteristiche dei sorbenti in esame e in previsione dello sviluppo di un processo per la produzione di SNG che consegua sia l'ottimizzazione dal punto di vista delle conversioni, sia dal punto di vista energetico attraverso l'integrazione all'impianto dei flussi di processo.

3.2.2 Preparazione reattore e pre-attivazione sorbente

Per le prove di arricchimento in H₂ del gas reale e simultanea cattura CO₂ è stato adottando il *set-up* sperimentale presentato in Figura 5. Tale schema prevede le seguenti tre sezioni principali:

- un reattore scaldato esternamente in cui viene alloggiato il materiale sorbente;
- due linee di alimentazione gas, una per l'alimentazione del gas reale ed una seconda per l'alimentazione del gas ausiliario utilizzato nelle fasi di pre-attivazione e rigenerazione;
- il sistema di analisi gas per il monitoraggio della composizione del gas in uscita dal reattore.

Per verificare le prestazioni dei quattro sorbenti oltre ad adottare valori diversi della temperatura di esercizio, sono stati utilizzati anche quantitativi diversi, a seconda della tipologia. Dalle attività condotte in precedenti annualità è stato infatti osservato che le idrotalcite e i due sorbenti contenenti calcio, hanno captazione dell'ordine rispettivamente di 0,2 e 1,5 mmoli_{CO₂}/g_{sorb}. [2]

Nello specifico per HT1K e PMG70/K sono stati utilizzati 20 grammi, mentre per HT2 e HT3 ne sono stati utilizzati 8 grammi. Tali quantità sono state scelte tenendo conto della necessità di far sì che ciascuna prova avesse una durata sufficiente a consentire più cicli di captazione/rigenerazione nell'arco di una stessa giornata lavorativa e che al contempo la fase captante fosse sufficientemente lunga da consentire una distinzione nell'andamento dei singoli componenti della miscela gassosa prodotta. Per monitorare la

composizione, il gas in uscita dal reattore è stato analizzato in continuo con un gascromatografo della SRA Instruments S.p.A. (Agilent) equipaggiato con rivelatore TCD e colonne cromatografiche, *molsieve 5* e *poraplot U*, per l'analisi dei gas permanenti.

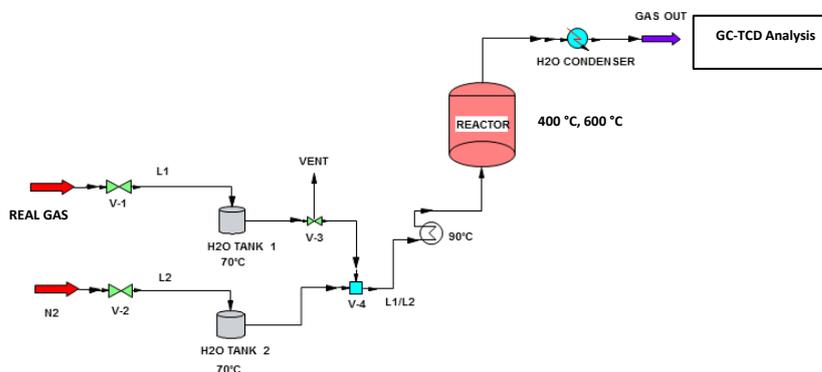


Figura 5. Schema del set-up sperimentale per i test ciclici captazione CO₂/rigenerazione con gas reale

Ogni test ciclico è stato avviato con il sorbente nella sua massima capacità captante, pre-attivando lo specifico materiale *in-situ* alla temperatura di riferimento, 400 o 700 °C, e sotto corrente di azoto di 40 mL/min, fino ad osservare in uscita dal reattore un contenuto di CO₂ < 0,4%v.

Nel caso delle due idrotalciti, poiché il desorbimento di CO₂ dal materiale è favorito dalla presenza di acqua, la fase di pre-attivazione è stata condotta con una corrente umidificata al 30%v circa. Tale tenore di umidità è stato raggiunto facendo passare la corrente di azoto attraverso una riserva di acqua mantenuta alla temperatura di 70 °C. Per ridurre il rischio di eventuali condensazioni prima dell'ingresso al reattore, dal saturatore di umidità la corrente di azoto è stata indirizzata al sorbente attraverso una linea mantenuta alla temperatura di 90 °C. Raggiunta la condizione di piena captazione del materiale sorbente, è stata interrotta l'alimentazione della corrente di N₂ e avviata quella del gas reale.

3.2.3 Test ciclici di SEWGS con gas reale

In ciascun test il gas reale è stato alimentato al sorbente a pressione atmosferica e ad una portata di 40 mL/min. Per consentire l'instaurarsi della reazione di *water gas shift* all'interno del reattore, il gas alimentato è stato fatto passare preliminarmente attraverso il saturatore di umidità tenuto a temperatura di 70 °C, quindi alimentato al reattore attraverso la linea a 90 °C per evitare possibili condensazioni del vapore. Per seguire l'effetto dell'interazione tra gas e sorbente il gas in uscita dal reattore è stato anidrificato e quindi sottoposto ad analisi GC per la misura in continuo di CO, CO₂, CH₄, H₂ ed N₂. In accordo con la finalità di sviluppare un processo che utilizzi sorbenti di SEWGS per produrre internamente una corrente di idrogeno con cui aggiustare la composizione del gas di gassificazione biomassa, schema di Figura 4, i test ciclici di SEWGS sono stati condotti interrompendo l'alimentazione del gas reale prima che il sorbente raggiungesse la saturazione. Nello specifico, compatibilmente con i tempi di analisi e di risposta del sistema, l'alimentazione del gas reale è stata interrotta ad un valore letto di CO₂ nel gas in uscita prossimo al 30%v per i sorbenti idrotalcitici HT1K e PMG70/K, a valori nell'intervallo 15÷20%v per i sorbenti contenenti calcio HT2 e HT3. Raggiunto questo stato, al reattore sono state quindi modificate le condizioni di esercizio impostando quelle per la rigenerazione del sorbente: alimentazione di N₂ a 70 mL/min, umidificata, per i sorbenti HT1K e PMG70/K, N₂ a 70 mL/min e T di 700 °C per i sorbenti HT2 e HT3. Per seguire l'avanzamento della rigenerazione, come per le fasi precedenti, il gas in uscita dal reattore è stato analizzato al GC-TCD. Il sorbente è stato considerato pronto per un nuovo ciclo di SEWGS quando si è osservata una concentrazione di CO₂ nell'intervallo 0,5÷0,6%v.

Alle condizioni sopra indicate sono stati condotti da 7 a 12 cicli e corrispondentemente quantificata la capacità sorbente nel tempo. Completato l'ultimi ciclo, il sorbente è stato recuperato nella forma rigenerata e inviato presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università de L'Aquila per le relative caratterizzazioni chimiche e morfologiche [17].

4 Risultati e discussione

4.1 Test ciclici di Sorption Enhanced Water Gas Shift (SEWGS)

Gli andamenti cumulativi dei cicli di SEWGS e successiva rigenerazione dei quattro sorbenti PMG70K, HT1K, HT2 e HT3 sono mostrati nelle figure da 6 a 9.

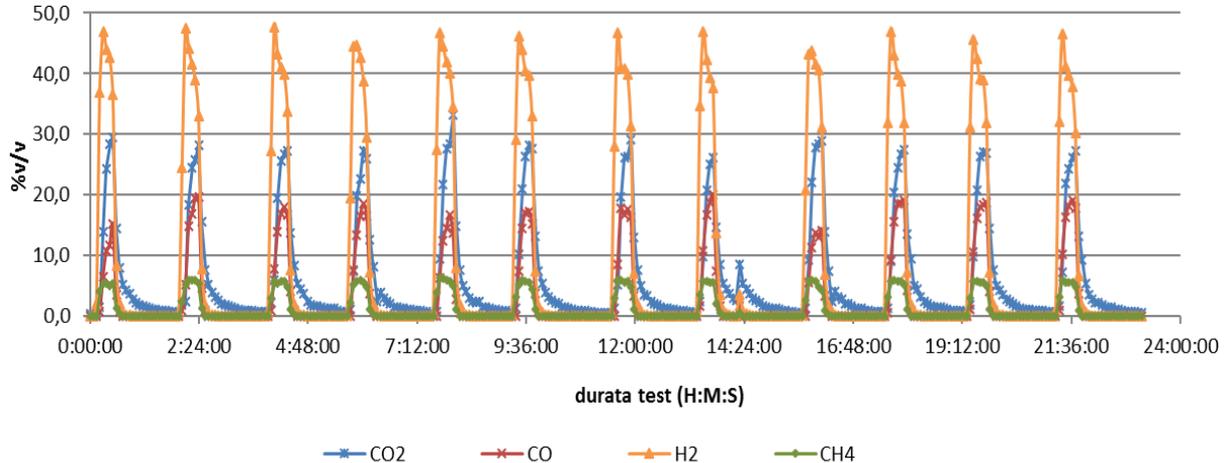


Figura 6. Cicli di captazione CO₂/rigenerazione condotti su gas reale e sorbente PMG70/K

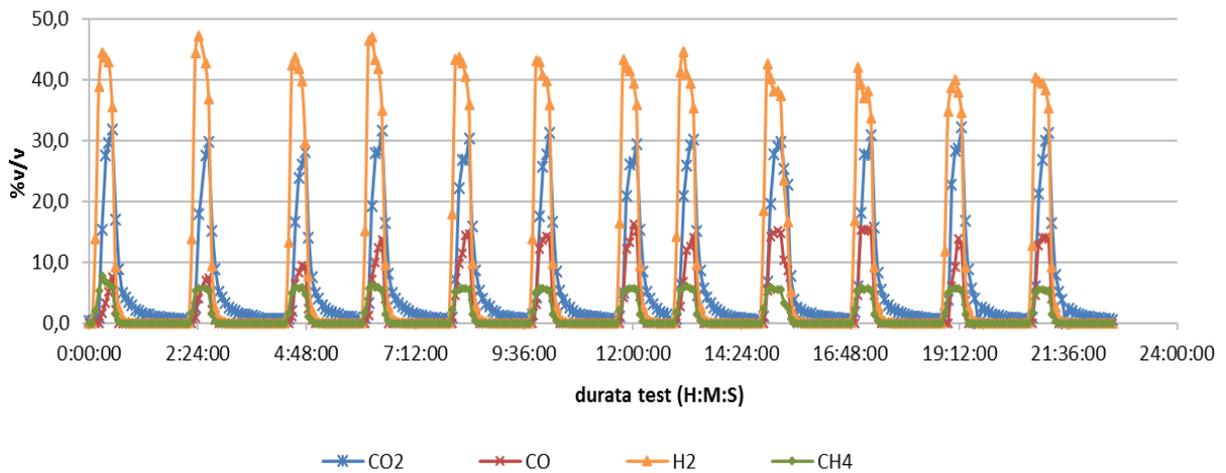


Figura 7. Cicli di captazione CO₂/rigenerazione condotti su gas reale e sorbente HT1K

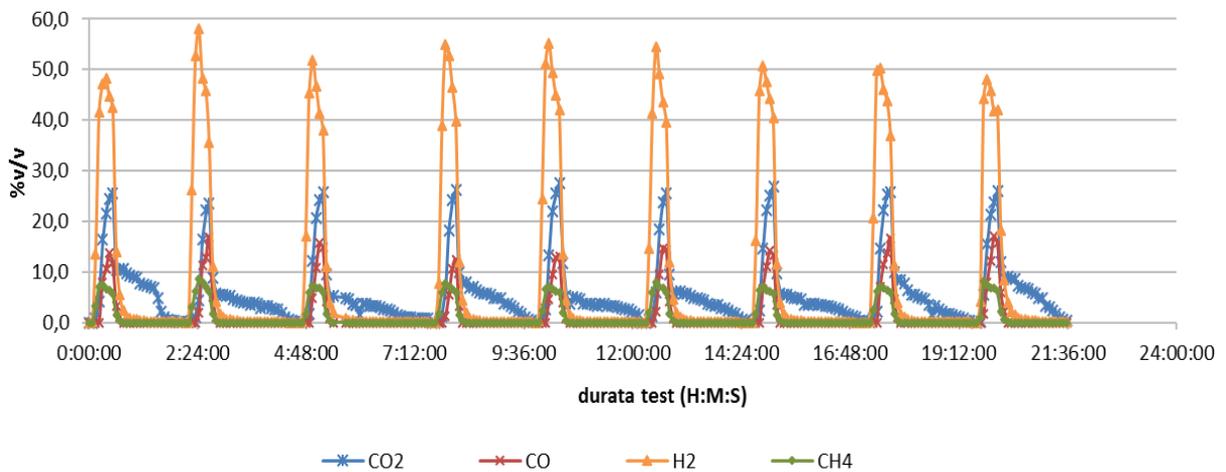


Figura 8. Cicli di captazione CO₂/rigenerazione condotti su gas reale e sorbente HT2

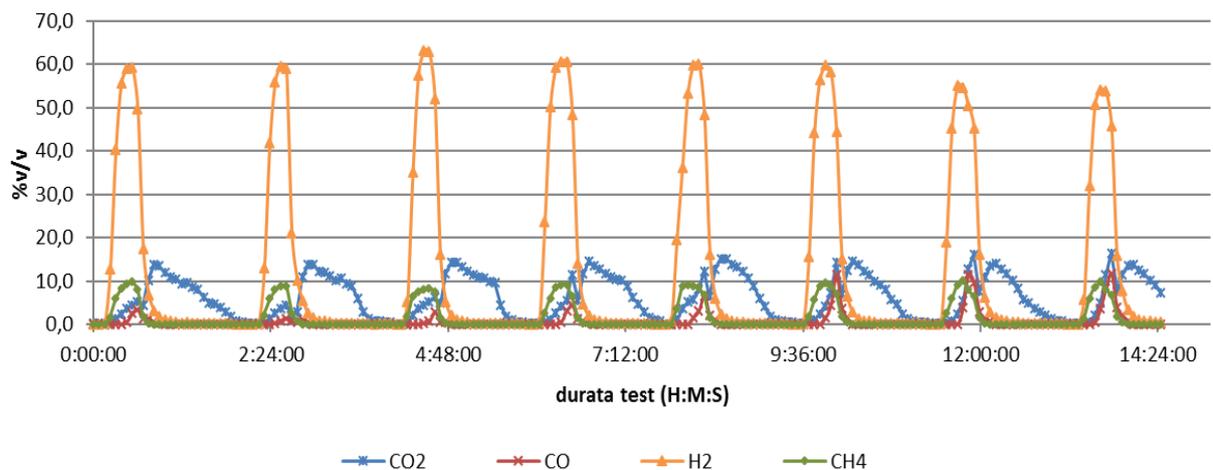


Figura 9. Cicli di captazione CO₂/rigenerazione condotti su gas reale e sorbente HT3

Sulla base dei dati sperimentali su portate e composizione delle correnti di gas in ingresso e in uscita dal reattore, per ciascun materiale è stata stimata la capacità sorbente in corrispondenza di ciascun ciclo. Un confronto tra gli andamenti di tali valori nel tempo è presentato in Figura 10.

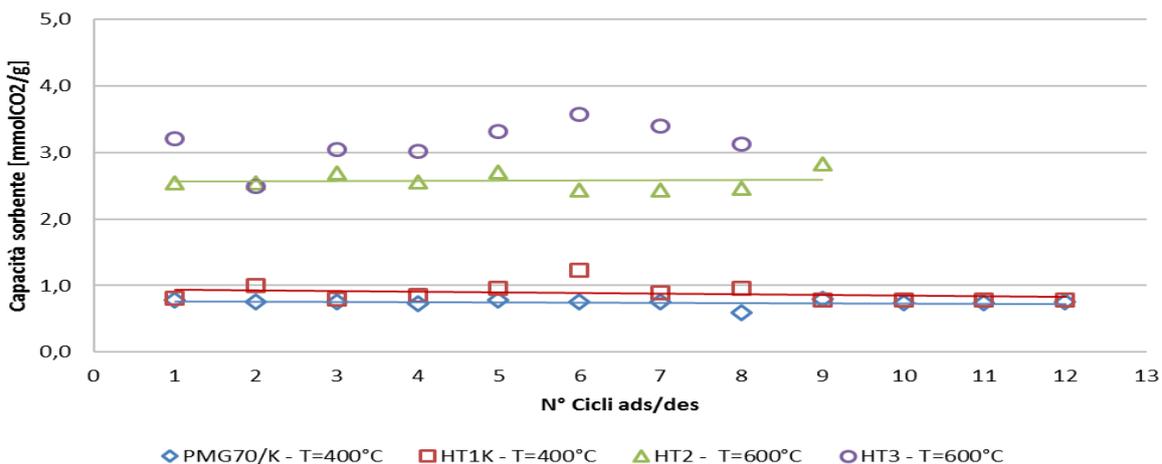


Figura 10. Capacità sorbente in funzione del numero di cicli di captazione CO₂/rigenerazione nel trattamento di gas reale di gassificazione

Entro l'errore sperimentale, i sorbenti HT1K, PMG70/K e HT2 hanno mostrato delle capacità di captazione CO₂ piuttosto stabili nel tempo. In accordo con i risultati dalle indagini condotte negli anni precedenti, le capacità sorbenti medie dei due sorbenti idrotalcitici HT1K e PMG70/K, considerati entrambi per applicazione a 400 °C, risultano molto simili tra loro, avendo valori rispettivamente di 0,9 e 0,75 mmoli_{CO2}/g_{sorb}. Risultato analogo si osserva anche per i sorbenti contenenti calcio HT2 e HT3, considerati invece per applicazioni a temperatura di 600 °C. Sebbene per HT3 le distribuzioni dei dati mostrino una maggiore dispersione, per questo sorbente si stima una capacità sorbente media di 3,1 mmoli_{CO2}/g_{sorb}, in buon accordo con il valore stimato di 2,6 mmoli_{CO2}/g_{sorb} per l'HT2. Anche in questo caso si ritrova quindi il risultato di confrontabilità sulle prestazioni già ottenuto nella precedente annualità, unitamente al valore di una maggiore capacità assoluta rispetto ai sorbenti idrotalcitici.

4.2 Caratterizzazioni materiali post test

I campioni recuperati a fine test sono stati inviati nella forma rigenerata presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università de L'Aquila per le relative caratterizzazioni chimiche e morfologiche. Nella presente sezione vengono richiamati i risultati di maggior rilievo emersi ai fini del completamento della descrizione delle prestazioni dei materiali, obiettivo del presente rapporto. Per i dettagli sulle caratterizzazioni complete condotte e le specifiche modalità si rimanda al rapporto di attività preparato dall'Università de L'Aquila. [17]

Dall'analisi morfologica condotta al SEM (*Scanning Electron Microscope*) sui campioni di fine prova, rispetto ai materiali pre-test, si è osservata una generale fessurazione delle particelle che tuttavia non sembra implicare modifiche strutturali importanti. Dall'analisi EDX (*Energy Dispersive X-ray*) si è rilevata una distribuzione degli elementi presenti sostanzialmente omogenea.

Da ultimo relativamente alla possibile presenza di contaminazione dei materiali da parte del carico residuo di tar presente nel gas reale, nel confronto via FTIR tra i materiali pre e post-test, non si sono di fatto evidenziate modifiche significative né dei segnali riconducibili ai costituenti, né aggiunta di segnali dalle principali molecole di tar residue (es. benzene, toluene, fenolo e naftalene). Quest'ultimo risultato è particolarmente significativo poiché indica che la contaminazione residua presente nel gas reale (Tabella 3), nelle condizioni in cui è stato alimentato, non comporta né accumulo né riduzione della capacità sorbente dei materiali testati.

5 Conclusioni

Nel corso della presente annualità è stata condotta una sperimentazione finalizzata a valutare le prestazioni in test ciclici di quattro sorbenti SEWGS (Sorption Enhanced Water Gas Shift) per la cattura di CO₂ e simultanea reazione di WGS da impiegare per l'aggiustamento della composizione del gas prodotto nella gassificazione di biomassa, e utilizzare il gas finale nella produzione di BioSNG.

I materiali testati sono stati selezionati sulla base di risultati conseguiti nel corso di precedenti attività di screening e valutazioni preliminari e sono stati utilizzati in test condotti con gas reale prodotto ad un impianto di gassificazione ossigeno/vapore da 1000 kWt basato sulla tecnologia del reattore a letto fluidizzato con ricircolo interno (ICBFB). Tale gas è caratterizzato da un rapporto medio H₂/CO di 1,2 e H₂/CO₂ di 1,4, e da un contenuto residuo di contaminanti tar dell'ordine di 200 mg/Nm³ secco.

I sorbenti selezionati sono stati due idrotalciti Mg/Al impregnate con K₂CO₃ (HT1K e PMG70/K), una idrocalumite Ca/Al (HT2) ed una idrotalcite mista Ca/Mg/Al (HT3). Le idrotalciti sono state considerate per impieghi a temperatura di 400 °C, per utilizzi a 600 °C gli altri due. Tutti sono stati utilizzati in forma granulare allo scopo di valutarne le prestazioni rispetto ad un loro successivo sviluppo per applicazioni su scala significativa.

Umidificato il gas ad un tenore di umidità di circa il 30, i test condotti hanno confermato l'instaurarsi della reazione di WGS attraverso cui si produce arricchimento di H₂ nella miscela di partenze e al contempo l'efficacia dei materiali selezionati nel rimuovere la CO₂. Fin quando il sorbente ha capacità captante si può così generare una corrente di H₂ da utilizzare per un aggiustamento interno della composizione del gas prodotto portando i rapporti H₂/CO e H₂/CO₂ a valori adeguati alla loro conversione in metano. Prove cicliche di captazione CO₂ e rigenerazione hanno fornito una prima indicazione sulla stabilità nel tempo dei materiali utilizzati. In particolare, per le due idrotalciti HT1K e PMG70/K i risultati sperimentali conseguiti hanno indicato un valore di captazione media rispettivamente di 0,9 e 0,75 mmol_{CO2}/g_{sorb}. Per gli altri due sorbenti, HT2 e HT3, in accordo con l'effetto migliorativo associato alla presenza di calcio, le captazioni sono risultate superiori. Nello specifico, sebbene per HT3 l'andamento della stima della capacità sorbente nel tempo sia apparsa più irregolare, i valori medi calcolati sono risultati per entrambi i sorbenti superiori a 2,5 mmol_{CO2}/g_{sorb}.

La stabilità nelle prestazioni dei materiali utilizzati è stata supportata anche dai risultati delle caratterizzazioni chimiche e morfologiche condotte su campioni dei quattro sorbenti recuperati a fine prova. A livello morfologico, rispetto ai materiali pre-test, l'analisi al SEM (Scanning Electron Microscope) ha indicato che l'utilizzo ciclico dei materiali non ha comportato significative modifiche strutturali, se non una generale fessurazione delle particelle. Analogamente l'analisi EDX (Energy Dispersive X-ray) ha indicato una distribuzione degli elementi presenti sostanzialmente omogenea. Da ultimo, il confronto tra gli spettri FTIR non ha di fatto evidenziate modifiche significative né dei segnali riconducibili ai costituenti, né aggiunta di segnali dalle principali molecole di tar residue (es. benzene, toluene, fenolo e naftalene). Si è pertanto potuto escludere l'accumulo sui sorbenti di residui organici riconducibili al tar presente nel gas iniziale.

6 Riferimenti bibliografici

1. <http://www.governo.it/sites/governo.it/files/ALLEGATO%20III%20-%20SEZ%20D%20.pdf>
2. http://dgsaie.mise.gov.it/dgerm/downloads/situazione_energetica_nazionale_2015.pdf
3. <http://www.qualenergia.it/articoli/20160202-consumi-import-e-produzione-di-gas-italia-dal-1997>
4. http://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2020_en
5. <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy/2030-energy-strategy>
6. <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy/2050-energy-strategy>
7. <http://www.gse.it/it/Qualifiche%20e%20certificati/Qualificazione%20impianti/Pages/default.aspx>
8. A. Demirbas. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy conversion and Management*, 2001, Vol. 42, pp. 1357-1378
9. A. Demirbas. Progress and recent trends in biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2007, Vol. 33, pp. 1-18
10. Review of Technologies for Gasification of Biomass and Wastes. Final report, NNFC project 09/008. Scaricabile al sito: <http://www.e4tech.com/wp-content/uploads/2016/01/gasification2009.pdf>
11. U. P. Laverdura, K. Gallucci, A. Romano, I. Aloisi, P.U. Foscolo. Sviluppo e sperimentazione di sorbenti catalizzatori per processi SEWGS da correnti gassose multicomponente. RdS/PAR2014/159
12. A. Villone, R. Agostini, F. Nanna, M. Carnevale, G. Pinto, D. Barisano. Impiego di sorbenti per la cattura di CO₂ in processi di gassificazione di biomasse. RdS/PAR2014/157
13. D. Barisano, G. Canneto, F. Nanna, E. Alvino, G. Pinto, A. Villone, M. Carnevale, V. Valerio, A. Battafarano, G. Braccio. Steam/oxygen biomass gasification at pilot scale in an internally circulating bubbling fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology*, 141 (2016), pp. 74–81
14. C. Freda, G. Canneto, P. Mariotti, G. Braccio, E. Fanelli and V.K. Sharma. Fluid dynamic investigation of an internal circulating fluidized bed gasifier by cold model. *International Energy Journal* 2011; 12 (2): 87-94
15. G. Canneto, C. Freda, G. Braccio. Numerical simulation of gas-solid flow in an interconnected fluidized bed. *Thermal Science* 2015; 19 (1): 317-328
16. D. Barisano, A. Lotierzo, A. Villone, R. Agostini, F. Nanna. Caratterizzazione delle prestazioni di catalizzatori di metanazione nella conversione di syngas reale in BioSNG. Rapporto di attività RdS/PAR2015/278
17. K. Gallucci, F. Ferrante, G. Taglieri, R. Massacesi, P. U. Foscolo. Scale up del processo di sintesi e studio dei sorbenti-catalizzatori per la produzione di Bio-SNG. Rapporto di attività RdS/PAR2015/268
18. J. Haber, J. H. Block and B. Delmon, "Manual of methods and procedures for catalyst characterization", *Pure & Applied Chemistry*, 67 (1995), Nos 8/9, pp. 1257-1306
19. G. J. K. Acres, A. J. Bird, J. W. Jenkins and F. King, "The design and preparation of supported catalysts", *Spec. Period. Rep. Catal.*, 4 (1981), pp. 1-30
20. H.Th. J. Reijers, S.E.A. Valster-Schiermeier, P.D. Cobden and R.W. van den Brink, "Hydrotalcite as CO₂ sorbent for sorption enhanced steam reforming of methane", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006), pp. 2522-2530