



Ricerca di Sistema elettrico

Test sperimentali su catalizzatori commerciali per la produzione di SNG da CO e CO₂

C. Bassano, P. Deiana, M. Subrizi, A. Assettati

TEST SPERIMENTALI SU CATALIZZATORI COMMERCIALI PER LA PRODUZIONE DI SNG DA CO E CO₂

C. Bassano, P. Deiana, M. Subrizi, A. Assettati (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: CATTURA E SEQUESTRO DELLA CO₂ PRODOTTA DALL'UTILIZZO DI COMBUSTIBILI FOSSILI

Obiettivo: B2a

Responsabile del Progetto: Franca Rita Picchia ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 IL PROCESSO DI PRODUZIONE DEL GAS NATURALE SINTETICO (SNG).....	6
2.1 LA PRODUZIONE DI SNG.....	6
2.2 LA SINTESI DEL METANO.....	7
2.3 PRINCIPALI PROCESSI E TECNOLOGIE.....	8
3 ALLESTIMENTO DEL SET UP SPERIMENTALE CON REATTORE A FASCIO TUBIERO.....	10
4 ATTIVITÀ SPERIMENTALE SU REATTORE A FASCIO TUBIERO.....	14
5 CONCLUSIONI.....	19
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	20
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	20

Sommario

Il presente Rapporto descrive le attività svolte nell'ambito del progetto di Ricerca di Sistema, Piano Annuale di Realizzazione 2015, in particolare per quanto riguarda l'Area "Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio" del Progetto "Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili", obiettivo B2.b. Le attività si sono concretizzate nella prosecuzione delle attività svolte nella passata annualità con il passaggio ad una scala più significativa sia per quanto riguarda la tipologia di reattore che il sistema di riscaldamento e termoregolazione.

La produzione di SNG (Substitute Natural Gas) da carbone presenta il vantaggio di ottenere un gas che immediatamente si può collocare sul mercato della distribuzione verso gli usi finali. Il processo richiede ancora importanti innovazioni e sviluppi in campo tecnico. Il miglioramento dell'efficienza energetica e la minimizzazione dell'impatto ambientale sono due sfide cruciali. L'obiettivo è quello di migliorare la competitività economica rispetto ai competitors (Gas Naturale e GPL) e ridurre l'utilizzo di "materie prime" ed energia. Ulteriori sviluppi del processo di produzione di SNG prevedono la sua applicazione nell'ambito del Power To Gas, dove il surplus di energia elettrica, tipico di alcune fonti rinnovabili a carattere aleatorio, viene convertito in uno stoccaggio di tipo chimico costituito da metano.

Si è dato corso in questa annualità all'acquisizione di parte dei componenti e della sensoristica relativi allo sviluppo della sezione di produzione di SNG da carbone all'interno dell'impianto prova GESSYCA. L'obiettivo finale è quello di equipaggiare l'impianto della sensoristica e di tutti gli ausiliari (compressore syngas, sistema di campionamento, sezione di depolverazione, unità di essiccamento, unità di upgrading a membrana, etc.) necessari al corretto funzionamento delle sezioni di clean-up, conversione del syngas e upgrading in modo da realizzare un prototipo dimostratore di produzione di gas ad elevato contenuto di metano. Si è poi dato corso alla realizzazione di una struttura di prova dedicata al test del singolo reattore completa degli ausiliari di termoregolazione e di un nuovo sistema di acquisizione e controllo.

L'obiettivo conseguito è consistito nell'effettuazione di test di produzione di SNG a partire da miscele di idrogeno, monossido di carbonio e CO₂ con l'utilizzo di catalizzatori di natura commerciale su una scala maggiore, più significativa in vista di uno scale up del processo, sia per quanto riguarda la tipologia di reattore che il sistema di riscaldamento e termoregolazione.

In tale ambito è stata fatta una valutazione sperimentale dell'operatività di reattori di metanazione del tipo multitubo eserciti con termoregolazione sulla camicia esterna a fluido termovettore. Al variare dei principali parametri di concentrazione delle specie gassose in ingresso sono state valutate le condizioni del processo (temperature, pressioni e portate) e la qualità del gas sintetico in uscita. I test sono stati effettuati su catalizzatori a base di Ni supportato su allumina e hanno permesso di ottenere rese in metano fino al 67 %.

1 Introduzione

La produzione di SNG (Substitute Natural Gas) da syngas proveniente dalla gassificazione di carbone e biomasse presenta il vantaggio di ottenere un gas che immediatamente si può collocare sul mercato della distribuzione verso gli usi finali. Il processo, che può funzionare anche alimentato da altri stream gassosi, richiede ancora importanti innovazioni e sviluppi in campo tecnico. Il miglioramento dell'efficienza energetica e la minimizzazione dell'impatto ambientale sono due sfide cruciali. L'obiettivo è quello di migliorare la competitività economica rispetto ai competitors (Gas Naturale e GPL) e ridurre l'utilizzo di "materie prime" ed energia.

Lo scopo dell'attività è stato quello di approfondire e studiare le problematiche legate alla reazione di metanazione individuando le condizioni di processo (ovvero pressione, temperatura e velocità spaziali) più idonee. L'insieme delle informazioni elaborate risulteranno utili alla progettazione ed alla conduzione di attività sperimentali su scala maggiore. A tal fine sono stati eseguiti test sperimentali, svolti presso ENEA-C.R.Casaccia, su catalizzatori di natura commerciale a base di Nichel.

Per questo motivo è stato allestito un apparato sperimentale operante in pressione costituito da un sistema di adduzione dei gas di reazione, da un reattore multitubolare a letto fisso, da un sistema di preriscaldamento dei gas di reazione e di preriscaldamento del letto catalitico del reattore. L'apparato sperimentale è dotato di un sistema di analisi in continuo dei gas prodotti ed è equipaggiato con diverse termocoppie utili a monitorare l'andamento delle temperature. Una valvola a set point aggiustabile in remoto permette la misura e la regolazione della pressione e delle perdite di carico. I valori di temperatura vengono acquisiti in continuo mediante un sistema di acquisizione ad hoc predisposto. E' stato così possibile monitorare lo sviluppo del processo controllando eventuali incrementi repentini delle temperature che danneggiano il reattore e/o il catalizzatore compromettendo le prestazioni del sistema.

2 Il processo di produzione del gas naturale sintetico (SNG)

2.1 La produzione di SNG

Recentemente sono stati studiati diversi processi come alternative favorevoli alle tecnologie convenzionali nel campo della conversione energetica di carbone e biomasse [1]. In questo contesto si inserisce il rinnovato interesse per le tecnologie di conversione in gas naturale sintetico (SNG).

I processi di produzione di SNG generalmente includono nella configurazione di base dell'impianto una sezione di cattura della CO₂ come un processo strettamente integrato [2], dal momento che la rimozione di parte della CO₂ prodotta dal syngas è obbligatorio per soddisfare le specifiche richieste per il trasporto in gasdotti per il gas naturale. Molte configurazioni differenti possono essere previste dal punto di vista di rimozione del CO₂. Ad esempio, sono possibili soluzioni tecnologiche per operare la cattura della CO₂ prima della sezione di metanazione, o viceversa a valle di questa sezione utilizzando la CO₂ come volano termico. Il rendimento di un impianto SNG si attesta al momento su valori intorno al 60%. Uno studio del DOE ha riportato efficienze di impianto pari al 60,4% per carbone bituminoso e pari al 59,4% per sub-bituminoso. Uno studio dell'Università del Kentucky calcola l'efficienza di un impianto SNG pari a circa il 60,1% senza la cattura di CO₂ e il 58,9% con la cattura di CO₂ (Gray et al. 2007).

L'utilizzo industriale della reazione di metanazione ha visto da lungo tempo la sua applicazione nei processi di produzione dell'ammoniaca dove è richiesta la purificazione del gas dal suo contenuto in CO. Altra applicazione è il settore delle celle combustibile di tipo PEM dove è necessario ridurre la concentrazione di CO ai livelli estremamente bassi (<50 ppm) per evitare l'avvelenamento degli elettrodi.

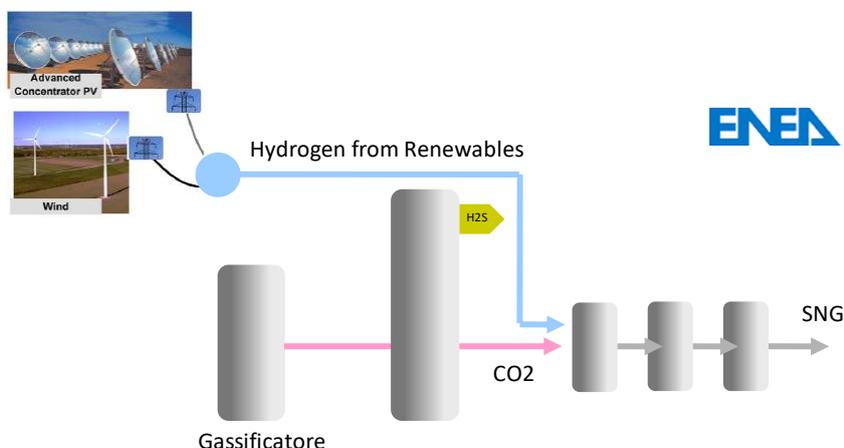


Figura 1. Sistema combinato per la produzione di SNG da Gassificazione/H2 da rinnovabili proposto da ENEA

Tra le applicazioni di interesse del processo di metanazione vi è il settore dell'“Energy storage”, nello specifico nella tecnologia “power to gas”. Va indicato che i sistemi di accumulo energetico sono di recente oggetto di un crescente interesse nel settore elettrico dove le rinnovabili, per definizione poco programmabili, stanno raggiungendo e raggiungeranno percentuali di mercato sempre più alte

In quest'ambito il surplus di energia elettrica caratteristico delle fonti rinnovabili viene utilizzato per produrre H₂ mediante un elettrolizzatore che andando a reagire con la CO₂ proveniente dal processo SNG, viene convertito in metano sintetico.

Questo aspetto, in un'ottica di integrazione tra le differenti soluzioni che conducano ad un'ottimizzazione del sistema energia, è stato recentemente sottolineato dall'IEA nel suo ultimo rapporto [3].

Tra i vantaggi dei processi SNG si possono evidenziare:

- Differenziazione delle fonti energetiche.
- Migliorare la sicurezza energetica.
- Integrazione con le tecnologie CCS.
- Un mercato di utilizzo del metano diffuso (pipeline o locale).
- Applicazione del processo nel power to gas.

2.2 La sintesi del metano

La sintesi del metano avviene secondo le seguenti reazioni:



Le reazioni (1) e (2) sono fortemente esotermiche per questo motivo nella pratica industriale si sviluppano su una serie di reattori tra i quali sono previsti interstadi di raffreddamento o in reattori a letto fluidizzato. La reazione (3) è nota come la reazione water gas shift mentre la (4) è la reazione di dissociazione del CO in CO₂ e nero fumo ed è nota come reazione di Boudouard.

Sia la 3 che la 4 sono reazioni parassite sia per la sottrazione di gas reagente destinato alla formazione di metano nel caso dello shift che per la formazione di nero fumo ovvero di depositi di carbonio sul catalizzatore che nel tempo porta ad una disattivazione dei siti attivi. La stechiometria suggerisce che il rapporto SR (stoichiometric ratio) sia maggiore di 3.

$$SR = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} \geq 3 \quad (5)$$

Per questo motivo si ha di solito una sezione di condizionamento basata su WGS accoppiata ad una di cattura della CO₂. Alternativamente si può catturare la CO₂ a valle oppure avvalersi di idrogeno addizionale.

La reazione di metanazione è catalizzata in particolare dai composti appartenenti ai metalli di transizione, tra cui Ni, Ru, Rh, Pt e Fe. Alcuni dei metalli nobili, come Ru e Rh, sono molto selettivi al metano a temperature relativamente basse [4], tuttavia sono troppo costosi per essere utilizzati nella produzione di SNG su larga scala [5]. Pertanto, il nichel viene da tempo individuato come il miglior compromesso tra costo ed efficienza per il processo di metanazione.

In letteratura, numerosi studi sono stati effettuati per indagare la cinetica di metanazione del CO con catalizzatori a base di nichel e molti sono i modelli cinetici reperibili, la maggioranza di questi si basa per lo più sulla teoria dell'adsorbimento di Langmuir-Hinshelwood [6].

Generalmente le caratteristiche richieste ai produttori di catalizzatori che sintetizzano materiali sono:

- Alta reattività
- Resistenza strutturale
- Resistenza all'abrasione
- Resistenza all'avvelenamento
- Resistenza all'invecchiamento

- Rigenerabilità
- Capacità di disperdere il calore

Le concentrazioni di CO nei processi SNG sono maggiori rispetto agli impianti dove è necessario la rimozione di piccole quantità di CO, dell'ordine dell'1 % (es. nella produzione dell'ammoniaca), questo determina repentini incrementi della temperatura. La diluizione della fase attiva del catalizzatore nella fase di supporto è quindi necessaria per diminuire gli effetti termici

2.3 Principali processi e tecnologie

Generalmente le differenti sezioni impiantistiche (come indicato in Figura 2) possono essere riassunte in [7]: gassificazione, pulizia ed eventuale rimozione della CO₂, sezione di WGS per aggiustare il rapporto SR, metanazione, raffinazione finale con eventuale rimozione della CO₂. Nei processi di metanazione la principale problematica è legata al raffreddamento delle correnti che possono raggiungere temperature molto elevate a causa della forte esotermicità delle reazioni coinvolte. Sono stati sviluppati molti processi e diversi tipi di reattori con differenti modalità di gestione degli effetti termici. Le principali tipologie di reattori utilizzati sono i letti fissi e i letti fluidi. Nei reattori a letto fisso di tipo adiabatico la temperatura si controlla mediante dei raffreddamenti intermedi e attraverso dei ricicli interni.

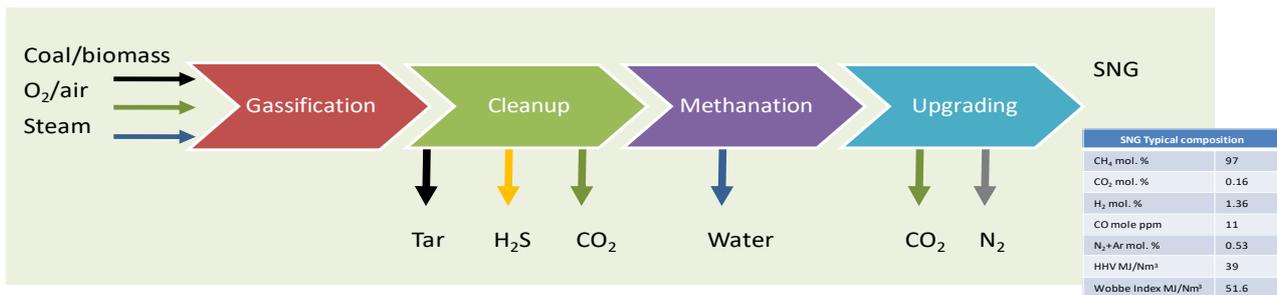


Figura 2. Schema di un impianto di produzione di Syntethic Natural Gas

Differenti impianti pilota di produzione di gas sintetico sono stati costruiti e solo un impianto di taglia industriale è attualmente in esercizio. Si tratta dell'impianto Great Plains Synfuels Plant (GPSP) in Beulah, North Dakota (USA) in esercizio da più di venti anni L'impianto presenta più linee di conversione e converte lignite in molteplici prodotti ad alto valore di mercato. Il principale prodotto è gas naturale sintetico (1.53 bilioni Nm³/anno). Altri prodotti includono CO₂, ammoniaca, solfato di ammonio, nafta, fenoli e altri chemicals.

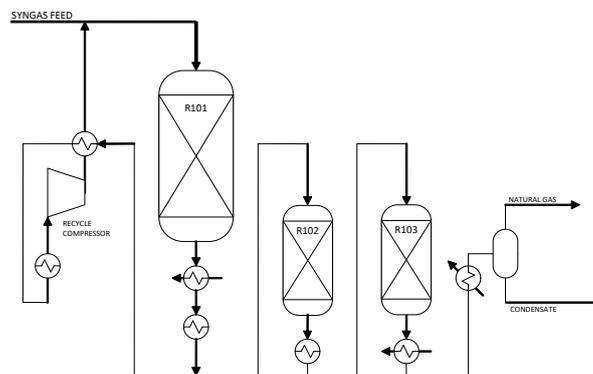


Figura 3. Schema del processo TREMP (Kopyscinski et al., 2010)

L'impianto è costituito da un'unità di gassificazione con 14 gassificatori del tipo Lurgi dry bottom Mark IV, il consumo annuale di carbone è circa 6 milioni tonnellate/anno. Nel 2000 si è aggiunta una linea di trasporto della CO₂ destinata ad un utilizzo per recupero del petrolio con la tecnologia EOR.

I processi sviluppati nel tempo su letti fissi sono il processo Lurgi, e poi Tremp™, Conoco/BGC, HICOM, Linde, RMP and ICI/Koppers [8].

La tecnologia TREMP è basata su catalizzatori in grado di operare a temperature elevate fino a valori di 700°C [9]. Il processo recupera il calore di reazione generando vapore ad alta pressione (100 bar-540°C). Uno schema semplificato dell'impianto è illustrato in Figura 3 dove il syngas purificato e con il rapporto stechiometrico idoneo alla reazione di metanazione viene alimentato a tre reattori in serie a letto fisso adiabatici. Lo schema prevede il ricircolo del gas non reagito che agisce da volano termico.

Infine recentemente FW ha sviluppato il processo VESTA nel quale la rimozione della CO₂ avviene a valle della sezione di produzione dell'SNG (Figura 4). In questo modo si utilizza il contenuto di CO₂ nel gas alimentato ai metanatori come volano termico nei reattori.

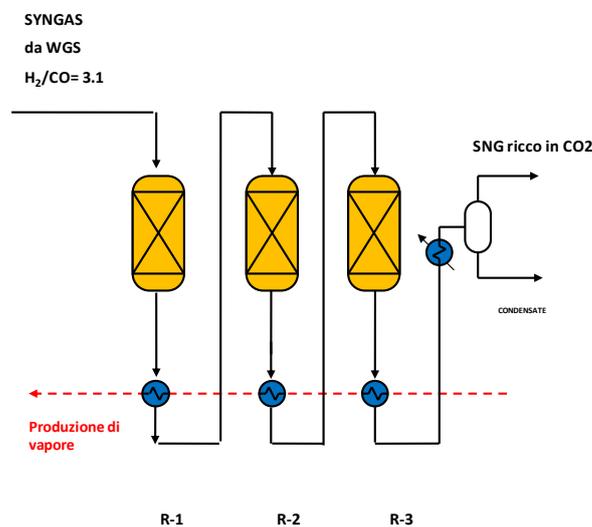


Figura 4. Schema del processo VESTA

I reattori a letto fluidizzato sono caratterizzati dalla dispersione del catalizzatore all'interno della massa gassosa contenuta dal reattore che provoca un profilo quasi omogeneo della temperatura, quindi un miglior controllo.

In questi reattori le operazioni di rimozione, di ricarica o di riciclo del catalizzatore sono facilitate ma si ha lo svantaggio di una maggiore perdita per trascinamento di catalizzatore. Il processo di metanazione Comflux utilizza i reattori a letto fluidizzato. I reattori a letto fluido sono idonee per tagli grandi e per reazioni fortemente esotermiche. Le condizioni isoterme che si generano all'interno del reattore, dove il mezzo fluidizzante opera da volano termico, permettono un controllo della temperatura durante l'esercizio più semplice.

Come sottolineato al paragrafo precedente, va indicato che i principali aspetti di ricerca ed innovazione nel processo di metanazione si individuano nella sintesi e produzione di catalizzatori sempre più efficienti e meno costosi, nella progettazione e realizzazione di reattori in grado di asportare il calore di reazione e più in generale negli schemi di processo e nell'integrazione di sistema. Generalmente si tende poi ad operare a pressioni elevate in quanto incrementando la pressione è favorita la resa in metano anche se si produce una maggiore quantità di calore. Temperature e pressioni tipiche sono dell'ordine di 230-300°C e 20-40 bar.

3 Allestimento del set up sperimentale con reattore a fascio tubiero

L'attività relativa allo studio del processo di metanazione è stata condotta su uno skid sperimentale opportunamente allestito per testare uno dei reattori multi tubolari alloggiati nella facility Gessyca.

L'impianto GESSYCA è una facility sperimentale realizzata per condurre prove di produzione e trattamento di gas di sintesi proveniente dalla gassificazione di carbone/biomasse e la sua implementazione nel settore del "Power to gas".

L'impianto Gessyca include un gassificatore a letto fisso del tipo updraf alimentato ad aria e/o O₂ con una potenza teorica di 70-80 kW_{th}. L'impianto è caratterizzato dal fatto di essere alloggiato su di uno skid mobile, il cui ingombro ricade all'interno della sagoma standard trasportabile su di un camion. Il sistema è equipaggiato di un gassificatore refrattariato a letto fisso, di uno scrubber per la pulizia del syngas, di un reattore di desolfurazione, di un reattore di shift, di tre reattori di metanazione che effettuano la conversione del syngas in gas naturale sintetico e di una torcia di smaltimento del gas prodotto. I reattori di metanazione sono reattori multi tubolari costituiti da un fascio tubiero alloggiato in un mantello esterno e dotati di attacchi per la sensoristica di controllo del processo sia per le termocoppie che per le misure di pressione.

Il set up sperimentale per il test di un singolo reattore è stato pertanto opportunamente progettato e realizzato con sensoristica e strumentazione in grado di monitorare il processo in tutte le sue fasi ed acquisire in continuo i dati più rilevanti appositamente progettato e realizzato sia come hardware che come software come mostrato in Figura 6.

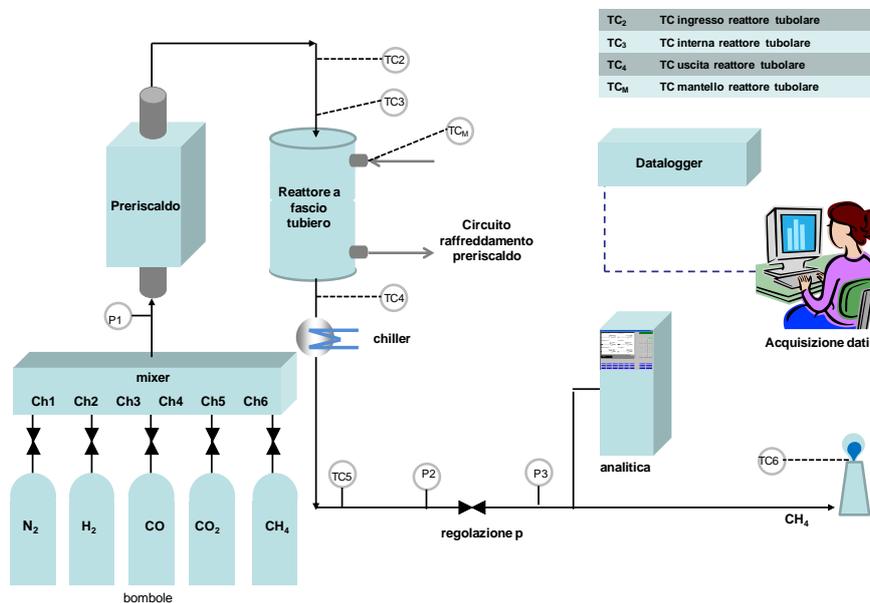


Figura 5. Schema dell'impianto

Il lay out dell'impianto è schematizzato in Figura 5. I gas reagenti puri in bombole vengono alimentati al reattore con un miscelatore che è capace di realizzare miscele in composizioni variabile. In uscita i gas vengono preriscaldati attraverso un forno tubolare ed inviati al reattore a fascio tubiero.

Si è inizialmente testato un solo tubo dei sette disponibili nel quale si è alloggiato il catalizzatore diluito in materiale inerte. Il reattore è stato equipaggiato con due termocoppie di tipo K posizionate all'interno del letto di reagente e all'uscita del reattore. Le termocoppie collegate al sistema di acquisizione permettono la conoscenza istantanea dell'andamento del processo fornendo informazioni utili al suo controllo.

Va indicato che, data la forte esotermicità della reazione di metanazione, un'accurata conoscenza del profilo termico interno al reattore permette sia di evitare sovratemperature interne sia di interpretare i dati sperimentali e correlarli con leggi di tipo cinetico.



Figura 6. Dettaglio elementi termo scaldanti e di pressurizzazione

Per favorire l'innesco della reazione catalitica il sistema reagente deve essere portato ad una temperatura superiore ai 250 °C, questo è reso possibile da un fluido termovettore circolante nel mantello del reattore.



Figura 7. Valvola di regolazione della pressione

L'impianto è dotato di una valvola di back pressure control (Figura 7) che ha permesso di regolare la pressione in modo continuo e di portare il sistema reagente alla pressione desiderata agendo da remoto. Una valvola relief tarata su 6 bar ha permesso di lavorare in condizioni di sicurezza. Il sistema allestito è in grado di lavorare dalla pressione atmosferica fino a 5 bar.



Figura 8. Valvola relief di sicurezza

Il gas prodotto dalla reazione previa separazione dell'acqua di condensa viene inviato all'analitica per misurare attraverso l'andamento nel tempo dei composti prodotti l'andamento del processo. L'analitica è composta da un sistema modulare che preleva il campione di gas e lo invia previo raffreddamento ed

eliminazione della parte condensata ad un sistema costituito da più moduli in grado di rilevare in continuo i seguenti composti: CO, CO₂, CH₄, H₂, O₂, H₂S.

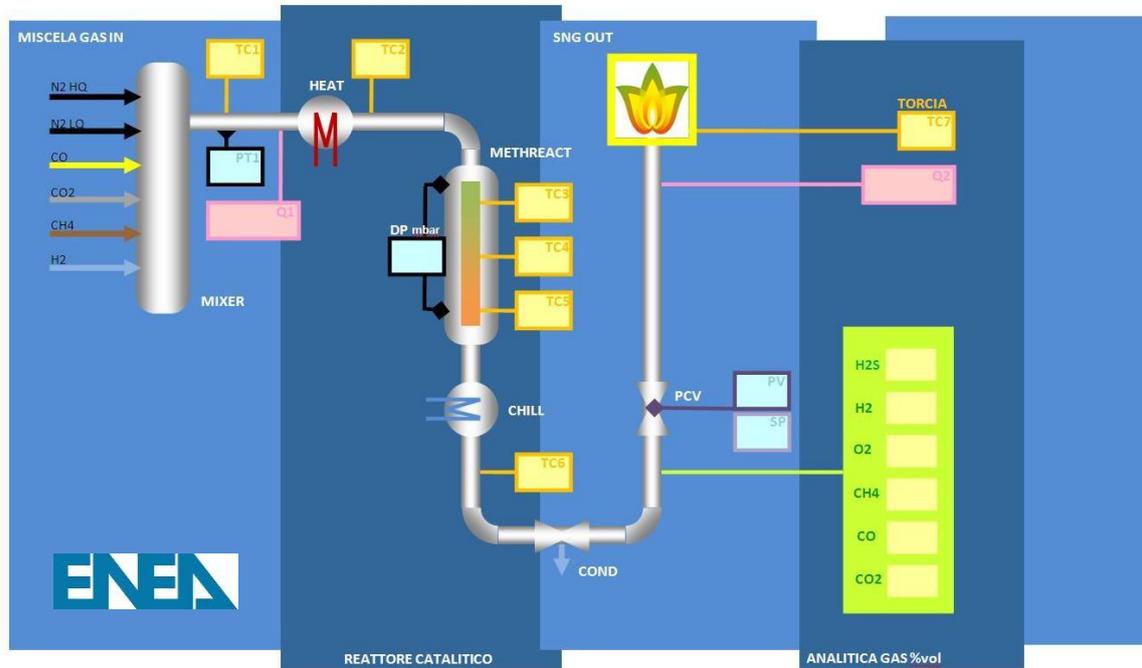


Figura 9. Sinottico dedicato alla prova del singolo reattore

Per controllare e misurare i principali parametri si è realizzato un sistema di acquisizione e controllo il cui sinottico di interfaccia con l'utente è riportato in figura 9. Come indicato dallo schema in figura la torcia permette lo smaltimento dei prodotti.

4 Attività sperimentale su reattore a fascio tubiero

I test sperimentali sono stati effettuati utilizzando catalizzatori di natura commerciale a base di nichel e hanno visto come principale obiettivo lo studio del processo nel nuovo set up sperimentale realizzato, al fine di individuare le condizioni operative ottimali in termini di resa in CH₄. Sono stati quindi indagati i principali parametri caratteristici della reazione di metanazione ovvero: pressione, temperatura, rapporto H₂/CO, miscela di reagenti. L'attività sperimentale si è condotta testando catalizzatori commerciali a base di Ni supportato su allumina le cui principali caratteristiche sono indicate in tabella 1.

Composizione	Ni 25% wt Al ₂ O ₃
Granulometria	3-6 mm sfere
Densità di bulk	1040 kg/m ³

Tabella 1: Caratteristiche chimico fisiche del catalizzatore adottato

Per evitare il pericolo di sovratemperature, legato alla forte esotermicità della reazione, si è diluito il catalizzatore con materiale inerte con un rapporto pari a 3.

$$\frac{\text{volume catalizzatore}}{\text{volume inerte}} = \frac{1}{3}$$

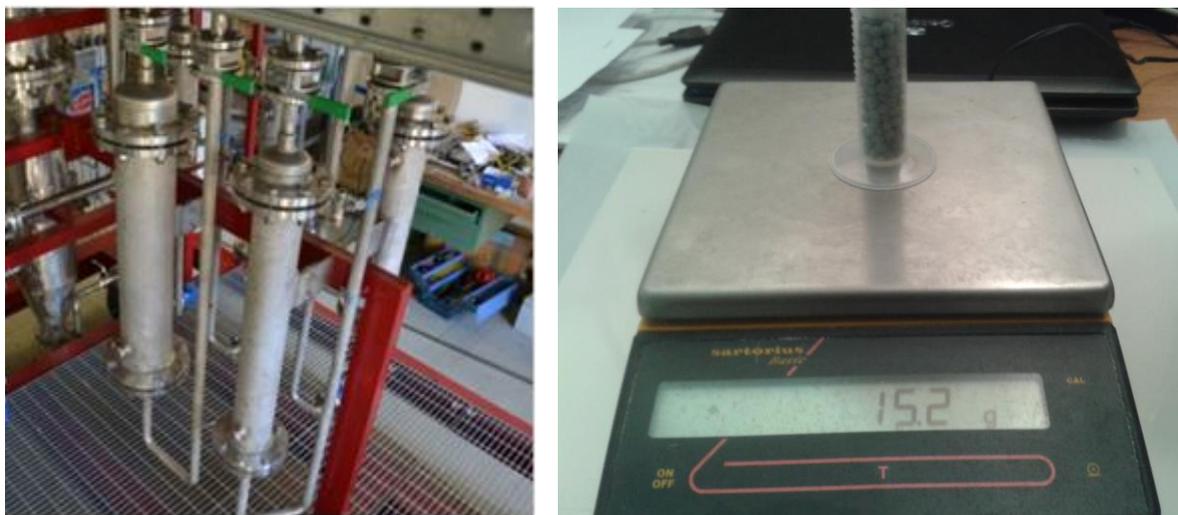


Figura 10. Reattori tubolari e preparazione del catalizzatore

Sono stati pertanto caricati nel reattore 15 g di catalizzatore mescolati con sferette di vetro con la medesima distribuzione granulometrica, la diluizione ha consentito durante la fase sperimentale di controllare in modo più appropriato la dissipazione del calore ed evitare gli hot spot. Il letto di catalizzatore

è stato alloggiato tra due letti di materiale inerte al fine di favorire una distribuzione più uniforme dei gas reagenti.



Figura 11. Nuovo sistema di acquisizione dati e controllo durante l'effettuazione di un test

La procedura di avviamento della marcia si è strutturata in più fasi. La prima fase è quella di start-up, che porta il sistema alle condizioni di esercizio in modo graduale, flussando in atmosfera di azoto il reattore che viene in parte preriscaldato dal forno posto a monte del reattore. Parallelamente si opera il preriscaldamento del mantello che consente di portare il letto del catalizzatore ed inerte riscaldato dalla temperatura ambiente a quella di esercizio di 250°C.

Nella seconda fase si opera la riduzione del catalizzatore mantenendo la temperatura costante al valore raggiunto si invia un flusso di H₂ per qualche ora. Si procede quindi alla pressurizzazione dell'impianto fino al valore di pressione desiderato. Terminata la fase di avviamento e portato l'impianto in condizioni di marcia si inizia ad inviare la miscela reagente.



Figura 12. Set up sperimentale dedicato alla prova del singolo reattore

Sono stati eseguiti differenti test variando la pressione operativa (1- 5 bar), la velocità spaziale e la composizione della miscela. Le portate sono state fatte variare nel range di 0,25-0,32 Nm³/h. Terminata la fase sperimentale si riduce nuovamente il catalizzatore quindi si raffredda in atmosfera di azoto.

Si riportano di seguito i risultati dei test sperimentali condotti.

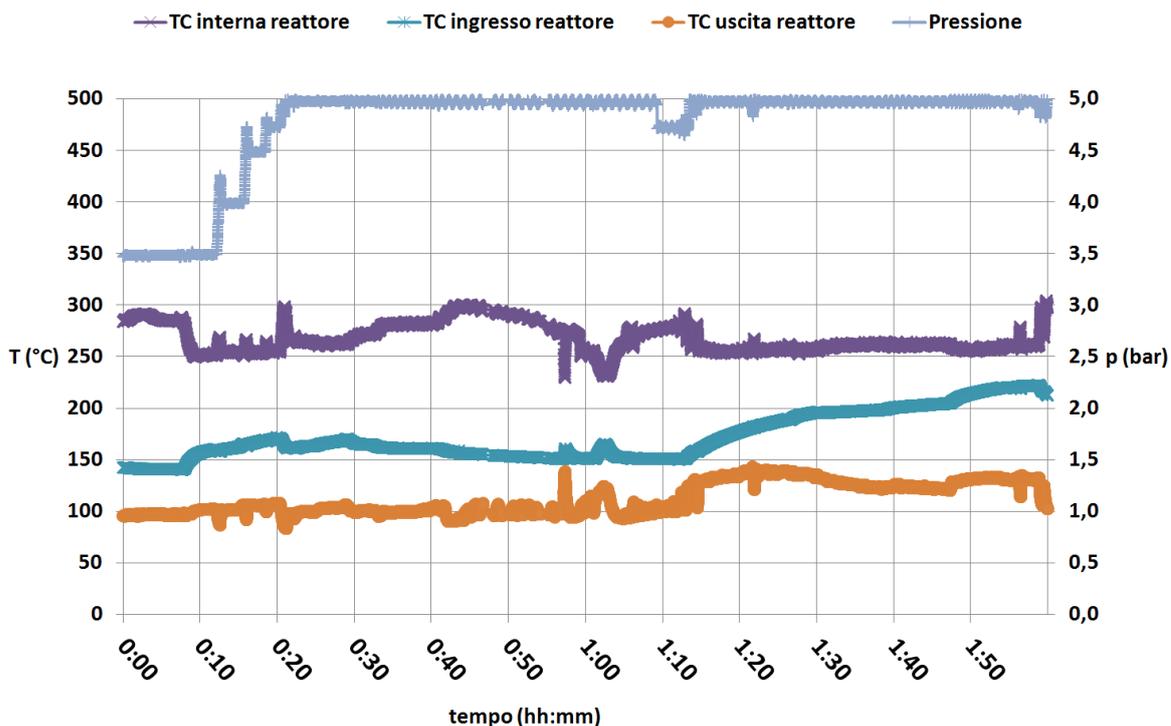


Figura 13. Andamento delle temperature e delle pressioni durante il test

In figura 13 sono riportate sia l’andamento della pressione che l’andamento delle temperature di ingresso di uscita e del reattore durante la fase sperimentale. Come si evince dal grafico i test si sono svolti mantenendo un profilo di temperatura perlopiù costante.

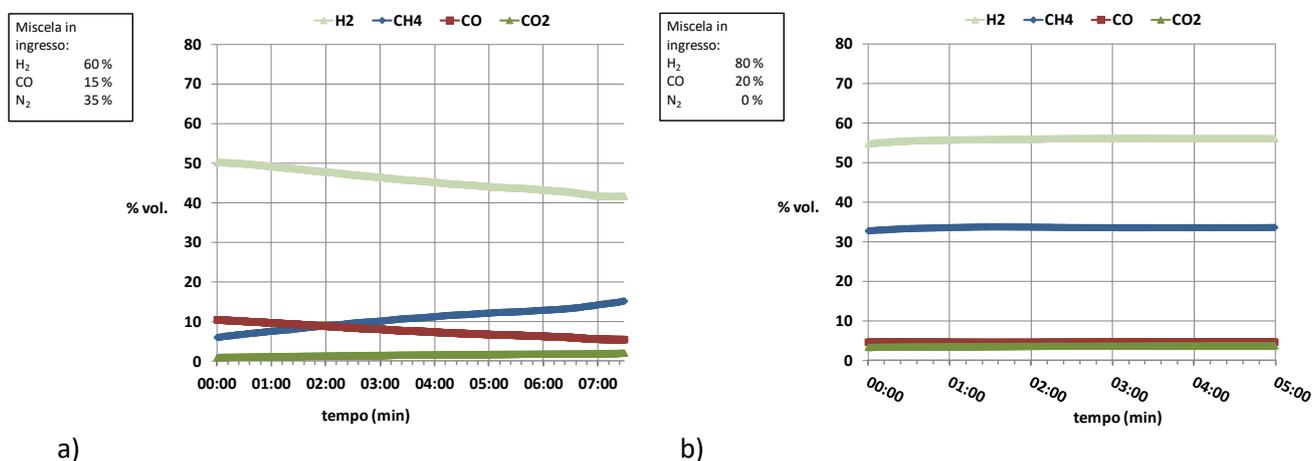


Figura 14. Andamento delle composizioni con due differenti miscele in ingresso

Una prima fase del test ha visto la variazione del rapporto H_2/CO dal valore stechiometrico di 3 fino al valore di 4, questo ha consentito di incrementare il tenore di CH_4 fino a valori del 18 % vol. come indicato dalla figura 14.a, confermando quanto riportato in letteratura [10]. Passando da miscele in azoto a miscele composte da H_2 e CO la resa in CH_4 è rimasta costante con tenori di metano del 34 % maggiori rispetto al caso di miscele in ingresso diluite in azoto (Figura 14.b) . In assenza della presenza di azoto come diluente si è registrato un andamento costante delle temperature senza repentini incrementi, a conferma di un buon sistema di controllo termico del processo.

Per ottenere rese finali elevate in metano il processo di metanazione si sviluppa su più reattori a letto fisso adiabatici, suddivisi da interstadi di raffreddamento così da operare in ciascun reattore con temperature non troppo elevate. Le alte temperature infatti sfavoriscono termodinamicamente le reazioni e preservano il catalizzatore da una repentina disattivazione.

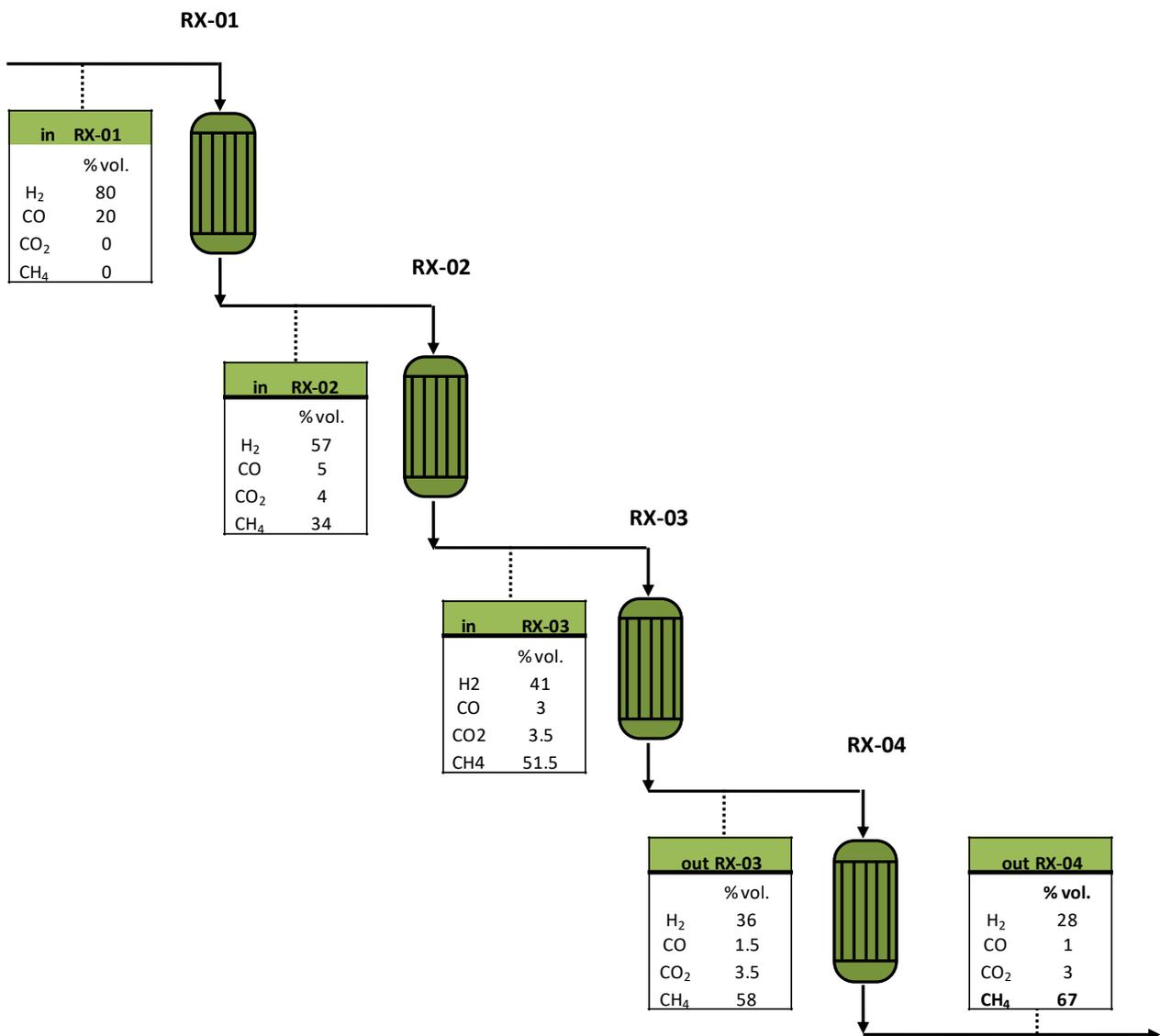


Figura 15. Schema e risultati del processo che si è riprodotto con i test sperimentali

Si sono quindi svolti una serie di test finalizzati ad emulare il comportamento di ciascuno dei reattori collegati in serie come indicato nella Figura 15. Il set up sperimentale è stato alimentato con una miscela composta da 20 % di CO e 80 % di H₂, con una portata complessiva di 0,72 Nm³/h.

I test sperimentali sono stati svolti alla pressione di 5 bar. Si è quindi in seguito alimentato il reattore con una miscela composta dai gas ottenuti nel test precedente, andando quindi ad emulare il reattore riportato in figura come RX-02 e seguendo il medesimo procedimento si è emulato il reattore RX-03 ed RX-04.

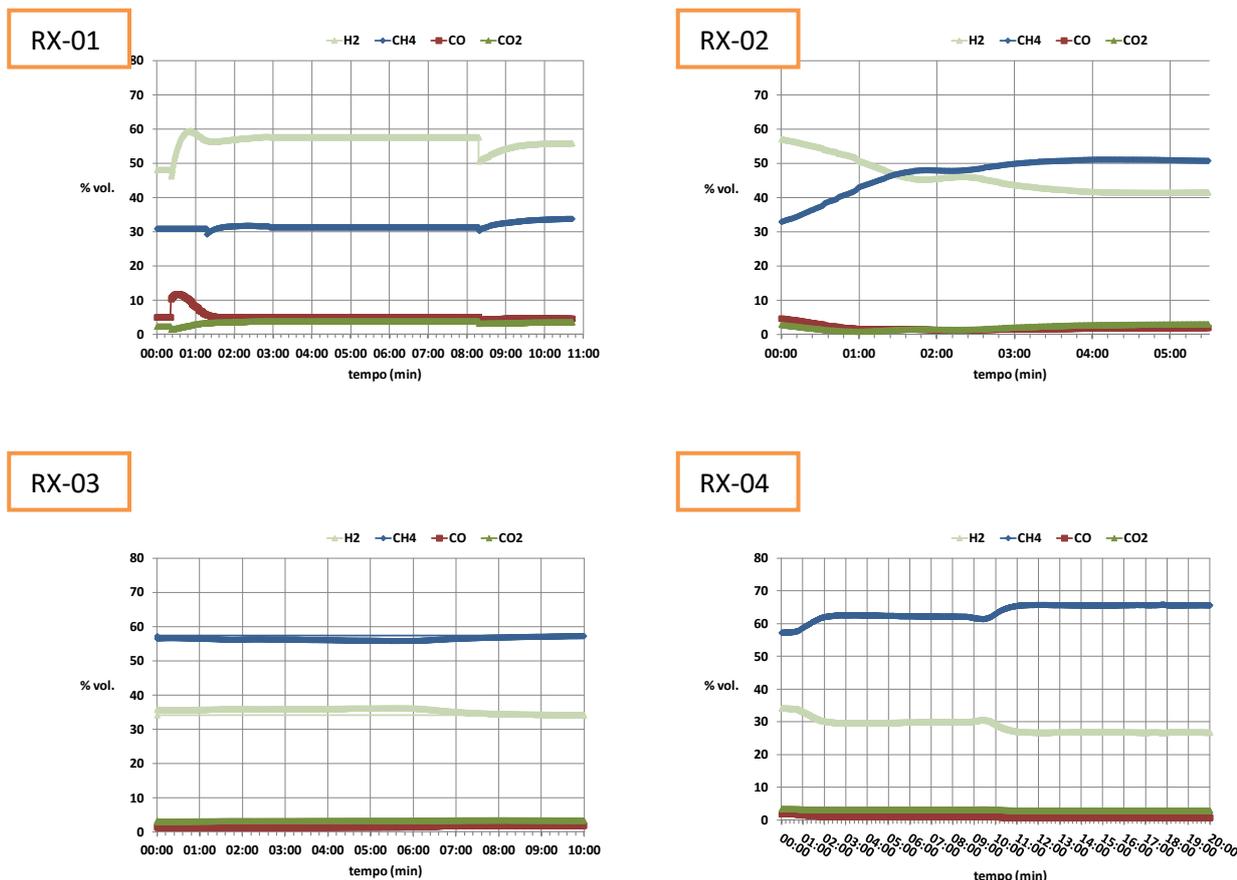


Figura 16. Composizioni dei tre test eseguiti con differenti miscele in ingresso emulando tre reattori in serie

L’andamento nel tempo dei prodotti ottenuti per ciascuno dei quattro reattori è illustrata in figura 16. La percentuale in volume di metano ottenuta è passata da 34 % vol. all’uscita del primo reattore al 52 % vol. a valle del secondo reattore. La CO₂ si è mantenuta pressoché costante evidenziando che in presenza di CO la reazione di metanazione favorita è quella legata al CO piuttosto che alla CO₂ che si comporta perlopiù da inerte [6-11]. La quantità di H₂ restante a valle dei quattro reattori è conseguente al tenore dell’80 % di idrogeno in ingresso utilizzato, valore più alto rispetto a quanto avviene nei processi industriali, nei quali la concentrazione di H₂ in ingresso si attesta nel range di 20-50 % vol. Come si evidenzia dalla figura 17, dove è illustrato l’andamento della composizione molare nei quattro reattori, il primo ed il secondo reattore sono gli step in cui avviene la maggiore produzione di CH₄.

I risultati indicano una produzione complessiva di metano di 0,34 kg/h ed un contenuto finale in metano dopo quattro stadi dell’ 67 % vol. Va indicato che il monitoraggio della temperatura non ha evidenziato incrementi termici nel primo step, nonostante il fatto che questo risultato la fase maggiormente stressata dal punto di vista termico, in quanto vi avviene buona parte della produzione complessiva di CH₄.

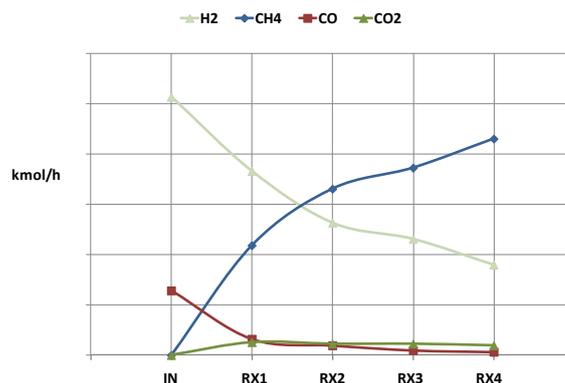


Figura 17. Andamento della composizione molare nei quattro reattori

5 Conclusioni

Lo scopo dell'attività è stato quello di approfondire e studiare le problematiche legate alla reazione di metanazione individuando le condizioni di processo (ovvero pressione, temperatura e velocità spaziali) più idonee. L'insieme delle informazioni elaborate risulteranno utili alla progettazione ed alla conduzione di attività sperimentali su scala maggiore. A tal fine si sono eseguiti test sperimentali, svolti presso ENEA-C.R.Casaccia, su catalizzatori di natura commerciale a base di Nichel.

In particolare è stato allestito un apparato sperimentale operante in pressione costituito da un sistema di adduzione dei gas di reazione, da un reattore multitubolare a letto fisso, da un sistema di preriscaldamento dei gas di reazione e di preriscaldamento del letto catalitico del reattore. L'apparato sperimentale è dotato di un sistema di analisi in continuo dei gas prodotti ed è equipaggiato con diverse termocoppie utili a monitorare l'andamento delle temperature. Una valvola di regolazione della pressione in remoto permette il controllo e la misura della pressione e delle perdite di carico. I valori di temperatura, vengono acquisiti in continuo mediante un sistema ad hoc sviluppato, che ha reso possibile monitorare lo sviluppo del processo controllando eventuali incrementi repentini delle temperature che risultano dannosi per il reattore e/o il catalizzatore compromettendo le prestazioni del sistema.

I risultati indicano rese fortemente dipendenti dalla pressione di esercizio e dal rapporto H_2/CO . Confermando che per alti contenuti di H_2 nella miscela reagente la reazione di WGS viene sfavorita. I profili di temperatura e di pressione si sono mantenuti per lo più costanti testimonianza di un buon controllo del processo. Valori di pressione di 5 bar e temperature nel range di 250-300 °C hanno consentito di ottenere buone rese in metano.

Nella pratica industriale per ottenere rese finali elevate in metano il processo di metanazione si sviluppa su più reattori a letto fisso adiabatici, suddivisi da interstadi di raffreddamento così da operare in ciascun reattore con temperature non troppo elevate. Le alte temperature infatti sfavoriscono termodinamicamente le reazioni e preservano il catalizzatore da una repentina disattivazione. Si sono quindi svolti una serie di test riproducendo il comportamento di ciascuno dei reattori collegati in serie. Questo ha consentito di ottenere rese finali in metano dopo il quarto stadio dell'ordine del 67 % vol.

Durante i test la CO_2 si è mantenuta pressoché costante evidenziando che in presenza di CO la reazione di metanazione favorita è quella legata al CO piuttosto che alla CO_2 che si comporta perlopiù da inerte.

Il proseguo delle attività prevede l'utilizzo di più tubi del reattore tubolare (per incrementare la portata trattata e quindi la portata di metano prodotta), il miglioramento della resa in metano, la valutazione delle

rese del processo con miscele contenenti diverse concentrazioni di CO₂ e idrogeno, la valutazione dell'influenza del vapore nella miscela reagente nonché test sperimentali su altre tipologie di catalizzatori. L'insieme delle informazioni e competenze acquisite saranno utili per effettuare attività su componenti ed impianti di scala maggiore equipaggiati da più reattori multi tubolari in serie.

6 Riferimenti bibliografici

1. Kopyscinski, J., et al 2010, "Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009" *Fuel* 89, 1763-1783
2. C. Bassano, P. Deiana, N. Verdone "Modeling and economic evaluation of carbon capture and storage technologies integrated into sng plants" 7th IEA International Conference on Clean Coal Technologies (CCT2015) 17–21 May 2015 Krakow, Poland
3. J. F. Gagné "Energy Technology Perspectives 2014: Harnessing Electricity's Potential" Report IEA
4. Kimura M, Miyao T, Komori S, Chen A, Higashiyama K, Yamashita H, et al. "Selective methanation of CO in hydrogen-rich gases involving large amounts of CO₂ over Ru-modified Ni–Al mixed oxide catalysts" *Appl Catal A* 2010;379:182–7.
5. Yokota O, Tanaka T, Hou Z, Yashima T. Hexaaluminate "Catalysts of the novel process of syngas production through catalytic oxidation and Steam-CO₂ reforming of methane" In: Sang-Eon Park J-SC, Kyu-Wan L, editors. *Stud Surf Sci Catal. Elsevier*; 2004. p. 141–4.
6. Kopyscinski J, Schildhauer TJ, Vogel F, Biollaz SMA, Wokaun A. "Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation" *J Catal* 2010;271:262–79.
7. C. Bassano, P. Deiana, L. Pacetti, N. Verdone "Integration of SNG plants with Carbon Capture and Storage Technologies modeling" *Fuel* 161 (2015) 355–363; Elsevier 2015
8. M. Sudiro, A. Bertucco, "Synthetic Natural Gas (SNG) from Coal and Biomass: a Survey of Existing Process Technologies, Open Issues and Perspectives" Chap. 5. *Gas natural ISBN 978- 953-307-112-1, (Sciyo 2010)*
9. H. Topsoe, "From solid fuels to substitute natural gas (SNG) using TREMP" Technical report, 2008, <http://www.topsoe.com>
10. Jie Zhang , Nouria Fatah , Sandra Capela , Yilmaz Kara , Olivier Guerrini , Andrei Y. Khodakov "Kinetic investigation of carbon monoxide hydrogenation under realistic conditions of methanation of biomass derived syngas" *Fuel* 111 (2013) 845–854
11. Seglin L, Geosits R, Franko BR, Gruber G. "Survey of methanation chemistry and processes. In: *Methanation of synthesis gas*" American chemical society; 1975. p. 1–30.

7 Abbreviazioni ed acronimi

CCS	Carbon Capture Storage
EOR	Enhanced oil recovery
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
SNG	Substitute Natural Gas
SR	Stoichiometry Ratio
TC	Termocoppie
WGS	Water Gas Shift