



Ricerca di Sistema elettrico

Test preliminari di produzione di biometano da syngas in reattore prototipale

F. Nanna, A. Villone, G. Canneto, D. Barisano, A. Molino

TEST PRELIMINARI DI PRODUZIONE DI BIOMETANO DA SYNGAS IN REATTORE PROTOTIPALE

F. Nanna, A. Villone, G. Canneto, D. Barisano, A. Molino

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo di sistemi di upgrading di biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 IMPIANTO ICBFB 10 KW _T PER LA GASSIFICAZIONE O ₂ /VAPORE	6
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
3.1 SET-UP SPERIMENTALE	7
3.2 ATTIVAZIONE DEL CATALIZZATORE.....	8
3.3 TEST DI METANAZIONE	8
4 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	10
4.1 METANAZIONE CON MISCELA BINARIA CO E H ₂	10
4.2 METANAZIONE CON MISCELA MULTICOMPONENTE.....	11
5 CONCLUSIONI.....	14
6 ALLEGATO: SCHEDA TECNICA CATALIZZATORE G1-85 T5X5 (BASF).....	15

Sommario

Nell'ambito della linea di ricerca denominata "Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'*upgrading* dei biocombustibili" è stata considerata una attività sperimentale sulla produzione di CH₄ da gas prodotto per gassificazione di biomassa. Come processo di riferimento per la gassificazione è stato considerato quello con O₂/vapore condotto in reattore a letto fluidizzato con ricircolo interno (ICFBF).

Sulla base della composizione del gas ottenuto da tale processo è stata avviata una campagna sperimentale all'impianto pilota di metanazione BioSNG di Trisaia volta alla verifica della fattibilità della conversione del syngas in metano impiegando il catalizzatore commerciale G1-85 T 5x5 della BASF.

Su questo catalizzatore sono state condotte sia prove con gas binario "H₂ + CO", sia con gas multicomponente di composizione riconducibile a quella ottenibile dal processo di gassificazione preso a riferimento.

In tutti i test condotti con miscela anidra "H₂ + CO" l'analisi cromatografica ha rivelato la formazione di metano, ma al diminuire del rapporto H₂/CO, accanto al CH₄ si è osservato anche formazione di CO₂ e di depositi di carbonio sul catalizzatore. Tali formazioni si possono spiegare attraverso la reazione di disproporzione del CO. Nel caso della prova condotta con il gas con il rapporto H₂/CO più basso l'accumulo di carbonio è stato tale da richiedere la sospensione della prova.

Nei test condotti con miscela umida multicomponente, i risultati ottenuti hanno evidenziato che è possibile ottenere metano senza significativi problemi di esercizio sia con il gas ad alto rapporto H₂/CO (6,5), sia con il gas a basso rapporto (1,2). I risultati ottenuti in questo secondo caso in effetti risultano essere di particolare rilevanza, poiché a dispetto del rapporto H₂/CO non ottimale rispetto alla reazione di formazione del metano (3:1) e diversamente dal test analogo condotto con miscela binaria, si è riscontrata una produzione significativa di CH₄. Questo risultato in effetti si spiega tenendo conto del contenuto di H₂O nel gas alimentato (32%v). Grazie alla sua presenza, nelle condizioni di reazione adottate, accanto alla reazione di metanazione, si è potuta instaurare anche la reazione di *water gas shift* che, arricchendo in H₂ il gas alimentato, ha favorito la formazione del CH₄ e ostacolato la formazione di depositi di carbonio della disproporzione del CO.

Anche sui campioni recuperati da questo secondo set di prove si è osservato presenza di carbonio sui pellets recuperati a fine test, sebbene il campione relativo al test condotto con alto rapporto H₂/CO appare più pulito di quello recuperato dal test su gas con H₂/CO basso. Per una caratterizzazione più puntuale ed oggettiva, i materiali recuperati a fine prova sono state sottoposti a caratterizzazioni analitiche al fine di stabilire lo stato di integrità del catalizzatore a valle delle prove condotte.

1 Introduzione

La produzione di metano a partire da syngas di origine fossile è un processo noto da lungo tempo e si basa sulle reazioni di idrogenazione di CO e CO₂ riportate di seguito:



Su scala industriale queste reazioni vengono condotte a pressioni tra i 20 e i 30 bar e a temperature tra i 350 e i 550 °C. Inoltre per facilitare le velocità di conversione le reazioni vengono condotte in presenza di catalizzatore a base di nichel.

Scopo del presente lavoro è stato quello di acquisire dati preliminari sul processo di metanazione a partire da gas ottenuto da gassificazione di biomassa lignocellulosica. Nello specifico come processo di riferimento si è fatto riferimento al processo di gassificazione di biomassa condotto in un reattore a letto fluidizzato con ricircolo interno (ICFBF) e utilizzando come agente gassificante una miscela O₂/vapore.

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

3.1 Set-up sperimentale

Le prove di metanazione sono state condotte utilizzando l'impianto pilota BioSNG di Trisaia (Figura 2).



Figura 2. Impianto pilota BioSNG

L'impianto è costituito da:

- stazione per il controllo della portata e della pressione di gas permanenti con cui è possibile alimentare fino a cinque correnti di gas (CO, H₂, CO₂, CH₄, N₂);
- camera di miscelazione riscaldata elettricamente;
- linea di alimentazione acqua
- camera di reazione con monitoraggio di temperatura e riscaldamento ausiliario;
- condensatore per la rimozione del contenuto di umidità presente nella corrente di gas prodotto

In Figura 3 è presentato uno schema delle principali componenti dell'impianto secondo l'assetto adottato nelle prove in oggetto.

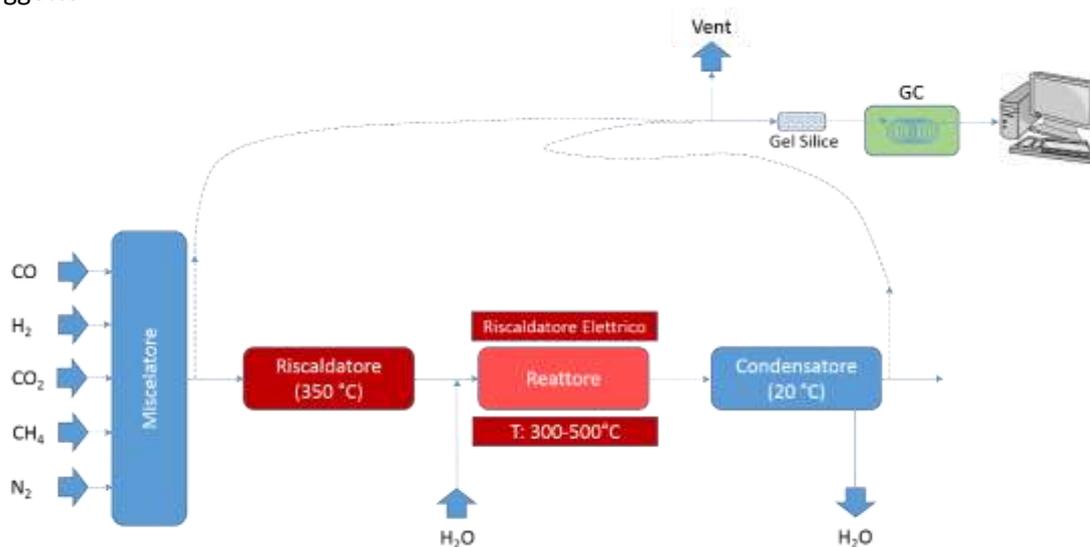


Figura 3. Testo della didascalia

Tutte le prove condotte ai fini del presente lavoro sono state condotte in un intervallo di temperatura 400 – 480 °C e a pressione di circa 25 bar_a.

L'evoluzione del processo di metanazione è stata monitorata mediante l'analisi on-line della corrente gassosa alimentata e di quella in uscita dal reattore dopo aver rimosso l'acqua di umidità. Le composizioni dei gas sono state acquisite con gas cromatografo *SRA Instruments S.p.A. (Agilent)* equipaggiato con rivelatore TCD e colonne cromatografiche *molsieve 5* e *poraplot U* per l'analisi dei gas permanenti.

3.2 Attivazione del catalizzatore

In accordo con le finalità del presente lavoro di ottenere dati preliminari sulla possibilità di produrre metano dalla conversione del gas ottenuto da gassificazione di biomassa lignocellulosica come catalizzatore di processo è stato selezionato il catalizzatore commerciale G1-85 T 5x5 prodotto dalla BASF.

Tale catalizzatore viene fornito dal produttore nella forma inattiva contenete NiO (Figura 4), pertanto per poter essere utilizzato nelle reazioni di metanazione, necessita di essere convertito nella forma cataliticamente attiva (Ni). A tal fine, prima di ogni test di conversione gas opportune quantità del materiale sono state sottoposte alla specifica procedura di riscaldamento e attivazione indicata dal produttore.

Sinteticamente: circa 56 g di pellets sono stati trasferiti nel reattore e scaldati inizialmente fino a 220 °C al fine di rimuovere il contenuto di acqua di umidità. Il riscaldamento è stato condotto sotto corrente di N₂ ad una velocità di riscaldamento di 60 °C/h; portata di alimentazione di circa 90 g/h, pressione 2 bar_a. Raggiunta la temperatura, al reattore è stata avviata l'alimentazione di una corrente di 30 g/h di H₂ e la velocità di riscaldamento è stata portata da 60 °C/h a 120 °C/h. La riduzione è stata completata mantenendo sotto corrente di idrogeno il catalizzatore alla temperatura finale di 430 °C per circa 4 ore.



Figura 4. Pellets di catalizzatore G1-85 T 5x5 nella forma inattiva

L'ultimazione della fase di riduzione è stato valutato sulla base del quantitativo di acqua di condensazione raccolto al termine della procedura. Completata l'attivazione del catalizzatore, si è quindi proceduto alla conduzione della specifica prova di metanazione.

3.3 Test di metanazione

Sono stati condotti test di metanazione utilizzando gas di sintesi ottenuto per miscelazione da singoli componenti. In particolare sono state condotte due tipologie di prove: le prime hanno riguardato l'utilizzo di miscela anidre di gas binario CO e H₂ a rapporti relativi variabili, le seconde invece hanno riguardato prove condotte utilizzando miscele umide multicomponente, rappresentative di due possibili gas ottenuti da gassificazione di biomassa.

In Tabella 1 sono presentate le composizioni delle specifiche miscele gassose testate:

Tabella 1. Composizione gas dei mix testati in reazione di metanazione con catalizzatore G1-85 T5x5

Miscela	%v						H ₂ /CO
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O	
1	56,5	13,5	--	--	30,0	--	4,2
2	49,8	20,6	--	--	29,6	--	2,4
3	25,2	18,1	--	--	56,7	--	1,4
4	32,2	5,0	17,1	3,8	18,9	23,0	6,5
5	18,3	15,4	19,2	4,3	11,6	31,2	1,2

4 Risultati e discussione

4.1 Metanazione con miscela binaria CO e H₂

Nel test condotto con la miscela di composizione 1, l'analisi cromatografica ha evidenziato che la reazione di metanazione ha avuto pienamente luogo portando, come atteso, ad un gas ricco in metano (~ 27 %v). Poiché questo gas corrispondente ad un contenuto di H₂ superiore allo stechiometrico, accanto al CH₄ l'analisi GC ha evidenziato la presenza dell'H₂ residuo in concentrazioni di circa l'11 %v, mentre il CO è stato rilevato in concentrazione inferiore allo 0,5 %v.

Nella prova condotta con il mix di composizione 2, nonostante il contenuto di H₂ sia inferiore allo stechiometrico, il CO è stato rilevato in concentrazioni inferiori allo 0.5 %v, ma diversamente dal test condotto con la miscela 1, accanto al CH₄ prodotto dalla reazione, nel gas in uscita dal reattore si è riscontrata anche la presenza di CO₂ per una concentrazione fino ad un massimo del 6 %v. Sulla base della sola reazione di metanazione del CO, la presenza di questo componente chiaramente non si giustifica; per poterne spiegare la formazione si può in effetti chiamare in causa l'instaurarsi di due reazioni aggiuntive. La prima è la reazione di *water gas shift* tra il CO di alimentazione e l'H₂O prodottasi dalla reazione di idrogenazione (1):



Mentre la seconda è la reazione di disproporzionamento del CO secondo l'equazione:



che quindi insieme alla CO₂ porta anche alla formazione di carbonio. Trattandosi di un gas con un contenuto di CO in eccesso rispetto alla quantità di H₂ alimentata, questa seconda reazione in effetti potrebbe essere la più probabile.

Dall'analisi cromatografica si rileva in fine anche presenza di H₂ in contenuto di circa il 5 %v.

Nel caso della prova con miscela di composizione 3, il gas con il rapporto H₂/CO più basso (1.4), l'analisi cromatografica del gas in uscita dal reattore ha continuato ad evidenziare formazione di metano, una quantità modesta di H₂ non reagita (< 2%v) e una significativa % di CO₂ (~ 11 %v). Non si è rilevata invece presenza di CO.

A differenza delle due prove precedenti, nel corso della conduzione di questa prova dopo circa 1 h dall'avvio, si sono riscontrati problemi nel mantenimento delle condizioni di alimentazione e si è dovuto procedere alla sua interruzione. L'ispezione del reattore a fine prova ha poi rivelato una consistente formazione di depositi di carbonio quale causa al mantenimento delle condizioni di prova (Figura 5).



Figura 5. Reattore di metanazione: dettaglio sul residuo carbonioso prodotto a fine prova con miscela 3

Presenza di CO₂ nel gas in uscita dal reattore e formazione di residuo carbonioso nel corso della reazione sono un forte indizio dell'instaurarsi della reazione di disproporzionamento del CO che nel caso della miscela di composizione 3, sono ancora più favorite che nel caso della miscela 2.

Per avere un riscontro più oggettivo sullo stato del catalizzatore alla fine del test condotto con il gas di composizione 3, una quantità rappresentativa dei pellets di fine prova sono stati inviati presso i laboratori del Dipartimento di Chimica Industriale dell'Università di Bologna per le opportune caratterizzazioni analitiche.

4.2 Metanazione con miscela multicomponente

La prova condotta con la miscela multicomponente di composizione 4, ha fornito risultati in accordo con quanto atteso sulla base della composizione di alimentazione. Il gas 4 infatti è un gas con un rapporto H_2/CO alto (6,5), superiore a quello indicato dalla stechiometria della reazione (1) di formazione di metano per idrogenazione del CO. L'analisi cromatografica del gas in uscita dal reattore ha indicato un gas in cui la % di CO si è portata a zero, mentre rimane un eccesso di H_2 (Figura 6).

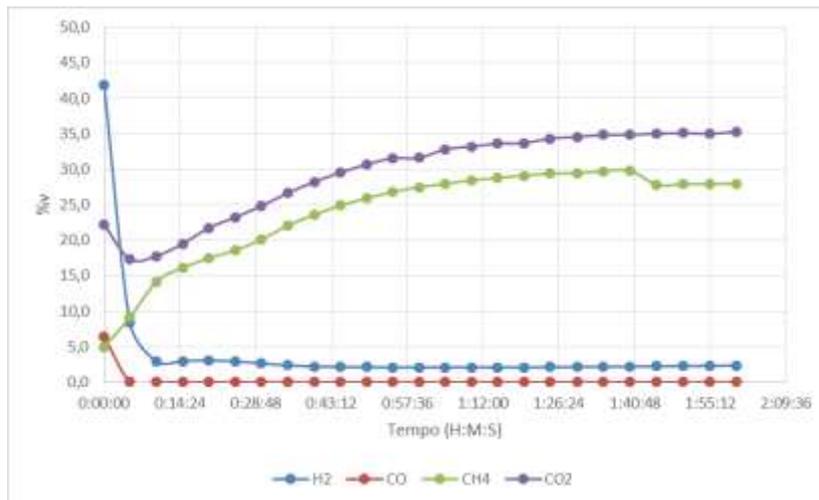


Figura 6. Trend della composizione del gas in uscita dal reattore di metanazione con miscela 4 in alimentazione

Alle condizioni di plateau per H_2 , CH_4 e CO_2 sul gas prodotto si misurano rispettivamente le percentuali di: 2.2, 30 e 35 %v. Sulla base delle moli dei tre gas alimentati all'ingresso del reattore queste % indicano che l'idrogeno alimentato reagisce non soltanto con il CO, ma anche con la CO_2 a formare altro metano.

La prova con la miscela di gas 4 è stata condotta per oltre 5 ore senza rilevare problemi di instabilità nell'esercizio dell'impianto. In Figura 7 sono riportate le foto dell'uscita del reattore e del catalizzatore a fine prova. Per quanto visibile, sia il reattore sia i pellets di G1-85 si presentano abbastanza puliti, ad indicare che evidentemente con questo tipo di gas la formazione di depositi di carbonio non è particolarmente significativa.



A)



B)

Figura 7. Pellets di catalizzatore G1-85 a fine test con miscela di gas 4: A) all'uscita del reattore di metanazione, B) campione per le caratterizzazioni analitiche sull'integrità del catalizzatore.

Per avere un riscontro più accurato sullo stato del catalizzatore di fine prova, un campione rappresentativo di pellets è stato inviato presso i laboratori del Dipartimento di Chimica Industriale dell'Università di Bologna per le opportune caratterizzazioni analitiche.

Anche la prova condotta con il gas di composizione 5 dal punto di vista operativo non ha comportato problemi di rilievo fino al suo completamento. Come atteso, l'analisi del gas prodotto ha evidenziato formazione di metano, ma a dispetto del fatto che il gas alimentato in ingresso al reattore avesse una composizione con un rapporto H₂/CO inferiore a quello richiesto dalla stechiometria della reazione con CO, il gas a plateau presenta una apprezzabile concentrazione residua di H₂ ed una concentrazione praticamente nulla di CO (Tabella 2):

Tabella 2. Composizione del gas in ingresso e del gas in uscita dal reattore alla condizione di plateau

Miscela	%v					H ₂ /CO
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	
In	26,6	22,5	27,9	6,3	16,7	6,5
Out	5,5	--	53,7	26,6	14,2	--

Questo risultato può trovare una possibile spiegazione nel contenuto di H₂O nel gas di alimentazione (31,2 %v). Grazie alla presenza di questo componente nelle condizioni di processo adottate si può ipotizzare che accanto alla reazione di metanazione abbia luogo anche la reazione di *water gas shift* che così porta ad un arricchimento in H₂ della miscela gassosa di partenza.

Questa ipotesi è stata confrontata con i dati di simulazione ottenuti attraverso la modellazione del processo di metanazione con il software commerciale ChemCAD (Chemstations™).

In Figura 8 viene presentato lo schema di complessivo processo, in cui lo stadio di produzione del metano è integrato con quello di gassificazione della biomassa.

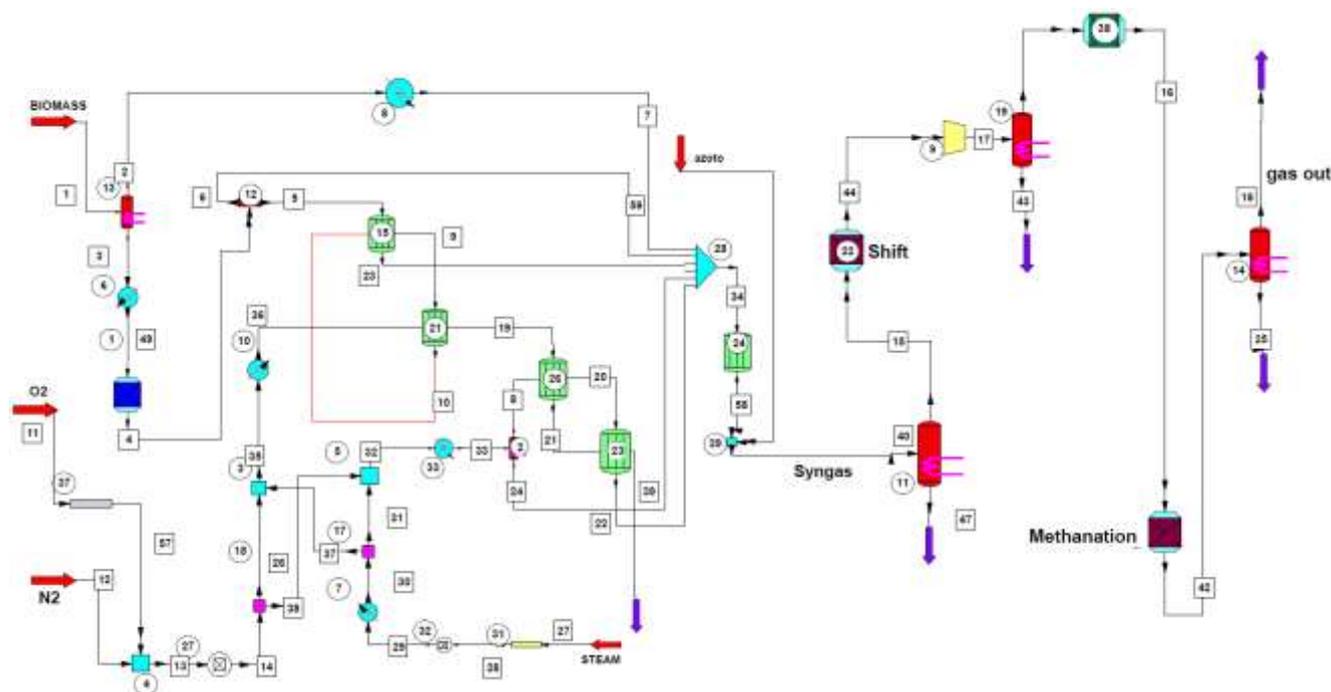


Figura 8. Layout della modellazione per la produzione di metano da miscela di composizione 5 e WGS

I risultati della modellazione mostrano un buon accordo con i risultati sperimentali, inoltre dal confronto sul numero di moli di CO₂ all'ingresso e all'uscita dell'unità di metanazione, il modello mette in evidenza che una parte del metano prodottosi nel processo proviene anche dall'idrogenazione della CO₂.

In Figura 9 sono riportate foto del catalizzatore recuperato a fine prova. Le immagini indicano che i pellets si sono ricoperti di uno strato di carbonio, segno che anche in questo ultimo caso la reazione di disproporzionamento

del CO ha avuto luogo, d'altra parte dallo stato di relativa pulizia delle pareti del reattore si evince che la formazione di depositi di carbonio è stata contenuta.



Figura 9. Pellets di catalizzatore G1-85 a fine test con miscela di gas 5: A) all'uscita del reattore di metanazione, B) campione per le caratterizzazioni analitiche sull'integrità del catalizzatore.

Come per le precedenti prove di metanazione, una aliquota del catalizzatore post test è stata inviata presso i laboratori del Dipartimento di Chimica Industriale dell'Università di Bologna per le opportune caratterizzazioni analitiche.

5 Conclusioni

Sono stati condotti test preliminari di metanazione su catalizzatore BASF G1-85 T5x5 con gas binario "H₂ + CO" e gas multicomponente di composizione riconducibile a quella ottenibile da gassificazione di biomassa O₂/vapore in reattore a letto fluidizzato con ricircolo interno (ICFBF), eventualmente accoppiata ad un processo di arricchimento in H₂ attraverso *water gas shift*.

I test sono stati condotti all'impianto pilota BioSNG di Trisaia adottando come condizioni di processo temperatura nell'intervallo 400 – 480 °C e pressione di 25 bar_a.

I test condotti con miscela anidra "H₂ + CO" a rapporto decrescente H₂/CO hanno evidenziato come in tutti i casi sia possibile ottenere CH₄, ma al diminuire del rapporto H₂/CO si osserva formazione di CO₂ e di depositi di carbonio sul catalizzatore che ne compromettono la funzionalità. Tali formazioni si riconducono alla reazione di disproporzionamento del CO. Nel caso della prova condotta con il gas con il rapporto H₂/CO più basso l'accumulo di carbonio è stato tale da richiedere la sospensione della prova.

Nel caso dei test condotti con miscela umida multicomponente, i risultati ottenuti hanno evidenziato che è possibile ottenere metano senza significativi problemi di esercizio sia con il gas ad alto rapporto H₂/CO (6.5), sia con il gas a basso rapporto H₂/CO (1,2). L'analisi cromatografica del gas in uscita dal reattore evidenzia un limitato contenuto di H₂, pari al 2,2%v nel primo caso e inferiore al 5,5%v nel secondo; la CO invece risulta sotto i limiti di rilevabilità del detector cromatografico in entrambi i casi.

I risultati ottenuti con il gas con basso rapporto H₂/CO risultano essere di particolare rilevanza, anche alla luce del risultato ottenuto con la miscela "H₂ + CO". In questo gas infatti, a differenza della miscela binaria anidra, è presente una significativa quantità di H₂O (32%v) che favorisce la reazione di *water gas shift* arricchendo il gas in H₂. L'idrogeno così prodottosi sostiene la metanazione e contrasta la disproporzionamento del CO.

Anche nel caso dei test condotti con miscela umida multicomponente si è osservata formazione di depositi carboniosi sui pellets recuperati a fine prova. Tali depositi sono risultati più evidenti nel caso del materiale recuperato dal test condotto con gas a basso rapporto H₂/CO, meno nel caso del test condotto con alto rapporto.

Aliquote dei materiali recuperati a fine test sono state inviate presso i laboratori del Dipartimento di Chimica Industriale dell'Università di Bologna per caratterizzazioni analitiche più mirate, al fine di stabilire lo stato di integrità del catalizzatore a valle delle prove condotte.

6 Allegato: scheda tecnica catalizzatore G1-85 T5x5 (BASF)



Product Data Sheet

Catalyst G1-85 T5x5

High Performance SNG Catalyst

BASF catalyst G1-85 is a high nickel oxide containing catalyst on a temperature resistant carrier. The catalyst is suitable for methanation of synthesis gas received from coal or biomass gasification to produce Substitute Natural Gas (SNG).

Following the purification units of the raw syngas feed of coal or biomass gasification units, the G1-85 catalyst is used in the multistage methanation to SNG. Other applications include methanation of CO₂ or methanation of CO/CO₂ containing process offgases.

In the methanation, the catalyst is typically operated in the temperature range of 230 to 510°C or in high temperature processes even up to 650°C. Typically, pressures of 20-80 bar are applied.

The catalyst life depends on the purity of the feed. Sulfur and chlorine are the most frequent catalyst poisons. Under normal conditions, lifetimes of more than 4 years can be achieved.

BASF methanation catalyst features high activity combined with excellent thermal and mechanical stability.

Typical Properties

Chemical	
Ni, wt%	Approx. 54
Al ₂ O ₃ wt %	Approx. 20
Physical	
Geometry	5x5 mm tablets
Color	Grey-black
Crush Strength, N	> 80 (side wall)
Attrition wt%	Max. 2
Bulk Density, g cm ³	1.05

Packaging

- 110 kg in 120 liter steel drums with PE inliner

Shipping Point

- Ludwigshafen, Germany
- Erie, USA



**Product
Data Sheet**

Catalyst G1-85 T5x5

High Performance SNG Catalyst

BASF catalyst G1-85 is a high nickel oxide containing catalyst on a temperature resistant carrier. The catalyst is suitable for methanation of synthesis gas received from coal or biomass gasification to produce Substitute Natural Gas (SNG).

Following the purification units of the raw syngas feed of coal or biomass gasification units, the G1-85 catalyst is used in the multistage methanation to SNG. Other applications include methanation of CO₂ or methanation of CO/CO₂ containing process offgases.

In the methanation, the catalyst is typically operated in the temperature range of 230 to 510°C or in high temperature processes even up to 650°C. Typically, pressures of 20-80 bar are applied.

The catalyst life depends on the purity of the feed. Sulfur and chlorine are the most frequent catalyst poisons. Under normal conditions, lifetimes of more than 4 years can be achieved.

BASF methanation catalyst features high activity combined with excellent thermal and mechanical stability.

Typical Properties

Chemical	
Ni, wt%	Approx. 54
Al ₂ O ₃ wt %	Approx. 20
Physical	
Geometry	5x5 mm tablets
Color	Grey-black
Crush Strength, N	> 80 (side wall)
Attrition wt%	Max. 2
Bulk Density, g cm ³	1.05

Packaging

- 110 kg in 120 liter steel drums with PE inliner

Shipping Point

- Ludwigshafen, Germany
- Erie, USA