



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Conversione di CO₂ in metano

Vincenzo Barbarossa, Giuseppina Vanga

Report RdS/2012/ 203

CONVERSIONE DI CO₂ IN METANO

Vincenzo Barbarossa, Giuseppina Vanga (ENEA)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

Indice

Sommario.....	4
Introduzione.....	5
<i>Descrizione delle attività svolte e risultati</i>	5
Conclusioni.....	8

Sommario

L'attività svolta nelle precedenti annualità ha permesso di acquisire le informazioni di base sulla reazione di metanazione, essendo stata studiata la reazione dal punto di vista termodinamico ed avendo condotto una prima serie di prove sperimentali. La applicazione di questa reazione in un impianto, anche solo in scala dimostrativa, ha richiesto l'analisi della risposta del catalizzatore a lunghi tempi di esercizio e la valutazione della sua sensibilità alla presenza di inquinanti nella miscela di alimentazione. A questo scopo sono state effettuate prove di lunga durata utilizzando gas puri. Per testare invece la resistenza del catalizzatore agli inquinanti, questo è stato sottoposto all'azione di H_2S per tempi variabili. L'indagine ha mostrato una buona resistenza del catalizzatore agli effetti di invecchiamento, che peraltro può essere rigenerato mediante trattamento in H_2 ; mentre si è rilevata una notevole sensibilità nei confronti dell'avvelenamento che è risultato essere irreversibile. Per poter, infine, operare con quantità apprezzabili di CO_2 è stato disegnato ed avviata la costruzione di un impianto da laboratorio che può lavorare fino alla pressione di 20 bar.

Introduzione

L'utilizzo della CO₂ come fonte di carbonio è un tema di crescente interesse sia dal punto di vista accademico che industriale. Di particolare interesse è la conversione della CO₂ in combustibili liquidi o gassosi, è infatti possibile ottenere principalmente alcol metilico o metano quando la CO₂ è sottoposta a trattamento riducente in idrogeno. La conversione della CO₂ in combustibile rappresenta una interessante possibilità, che si affianca ai processi di sequestro geologico, per il controllo delle emissioni atmosferiche di anidride carbonica. In funzione delle quantità di CO₂ trattate, può diventare importante anche il contributo del metanolo/metano prodotto. Il nostro interesse si è concentrato sulla produzione di metano, in considerazione della grande diffusione di questo combustibile nel nostro paese.

Il presente rapporto si riferisce al consolidamento delle conoscenze di base sulla reazione di metanazione, ed all'allestimento di un impianto da laboratorio che operi a pressione elevata in maniera da poter trattare grossi volumi di CO₂.

Descrizione delle attività svolte e risultati

Le attività riferite nei report delle precedenti annualità, hanno permesso di acquisire le necessarie competenze di base sulla reazione di metanazione, in termini di parametri sperimentali determinanti sul processo. La resa di conversione della CO₂ in metano (Y), cioè le moli di metano prodotte per ogni mole di diossido di carbonio introdotte nel reattore, è principalmente influenzata dalla temperatura della reazione e dalla composizione del gas di alimentazione. La dipendenza funzionale di Y da questi due parametri è stata ampiamente discussa nei precedenti report ai quali si rimanda.

Lo studio condotto nella presente annualità è stato orientato alla realizzazione di un piccolo impianto che realizzasse la reazione di metanazione in continuo con la produzione di quantità apprezzabili di metano. Per questo abbiamo prima studiato il comportamento nel tempo, del catalizzatore in condizioni ideali, cioè utilizzando gas di alimentazione puri. In seguito abbiamo adottato condizioni prossime alla realtà, utilizzando cioè un gas di alimentazione contenente inquinanti. La seconda fase dell'attività ha riguardato la progettazione e la costruzione di un sistema in grado di operare con grandi quantità di CO₂, lavorando a pressioni che possono raggiungere valori fino a 20 bar.

Invecchiamento ed avvelenamento del catalizzatore-

Un fondamentale parametro per la caratterizzazione di un catalizzatore è la sua vita media, cioè il tempo per quale il catalizzatore mantiene una accettabile attività catalitica.

Noi abbiamo trattato per 180 h un catalizzatore a base di nichel ottenuto con la seguente procedura:

una quantità nota di polvere di Ni (diametro medio < 100 nm) viene dispersa in acqua insieme a della lana di roccia. Il materiale così ottenuto viene asciugato fino ad allontanare completamente l'acqua. Nel catalizzatore così ottenuto il contenuto in peso del nichel è del 27,6 %. Il reattore in quarzo, di diametro interno di 1 cm, viene riempito con 0,748 g di questo catalizzatore con una lunghezza del letto catalitico di 1,6 cm. La miscela di alimentazione è costituita da 20 sccm di CO₂ e da 80 sccm di H₂ e la temperatura viene fissata a 280 °C.

In queste condizioni si misura la resa in metano, che in funzione del tempo è riportata in figura 1.

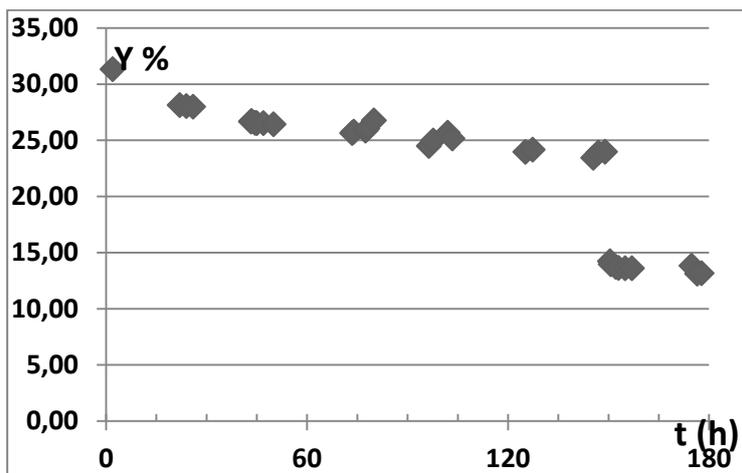


Fig. 1- Resa di conversione in metano in funzione del tempo

Come si nota si ha un iniziale decremento della resa da 31 % a 26 % entro le prime 20 h per poi mantenersi sostanzialmente costante fino a 150 h quando si registra un calo nei valori di Y fino a circa 13 % dopo 180 h. La diminuzione della resa di conversione è un fatto noto in letteratura ed è ascritta alla formazione di materiale carbonioso sulla superficie catalitica. E' pratica comune, quando si usano catalizzatori a base di Ni, attivare lo stesso con un trattamento in H₂ per aumentare il numero dei siti superficiali attivi. Noi abbiamo usato il trattamento in H₂ non solo per attivare il catalizzatore prima del suo uso, ma anche per tentare la riattivazione del catalizzatore dopo che questo ha lavorato per un certo tempo. Nelle usuali condizioni riportate prima, è stata misurata una resa di conversione del 29 % su un catalizzatore subito dopo la sua preparazione. Dopo trattamento con H₂ a 280 °C (50 sccm per 1 h), la resa in metano è aumentata al 51 %. Lo stesso catalizzatore, dopo 22 h di lavoro mostra una diminuzione della resa al valore di 17 %. L'effetto della diminuzione della resa dovuto all'accumulo di materiale carbonioso sulla superficie non è irreversibile, poiché se il catalizzatore è trattato ancora con H₂ a 280 °C (50 sccm per 1 h) la resa ritorna a crescere a valori del 52 %.

Il comportamento del catalizzatore è diverso, se la riduzione dell'efficienza è dovuta alla presenza di inquinanti nella miscela di alimentazione. In vista della applicazione della reazione di metanazione al trattamento del CO₂ proveniente da fumi di scarico della combustione di combustibili fossili, abbiamo aggiunto alla miscela gassosa di alimentazione un composto solforato. Il catalizzatore che dava una resa del 52 % è stato trattato flussando per 0,5 h H₂S all'1 % in N₂ (50 sccm) e mantenendo la temperatura del reattore a 280 °C. Dopo questo trattamento la resa della metanazione è scesa al 15 %. Il trattamento di rigenerazione con H₂ (50 sccm, 280 °C, 1 h) non ha ripristinato la efficienza del catalizzatore che è risultato avvelenato in maniera irreversibile. Se l'avvelenamento con H₂S (1 % in N₂) è protratto per 4 h il catalizzatore è completamente ed irreversibilmente deattivato. La presenza di H₂S nella miscela di alimentazione porta alla formazione di composti solforati del nichel e l'analisi XRD, riportata in figura 2, ha mostrato chiaramente la formazione di solfuri di nichel come Ni₂S₃ ed NiS.

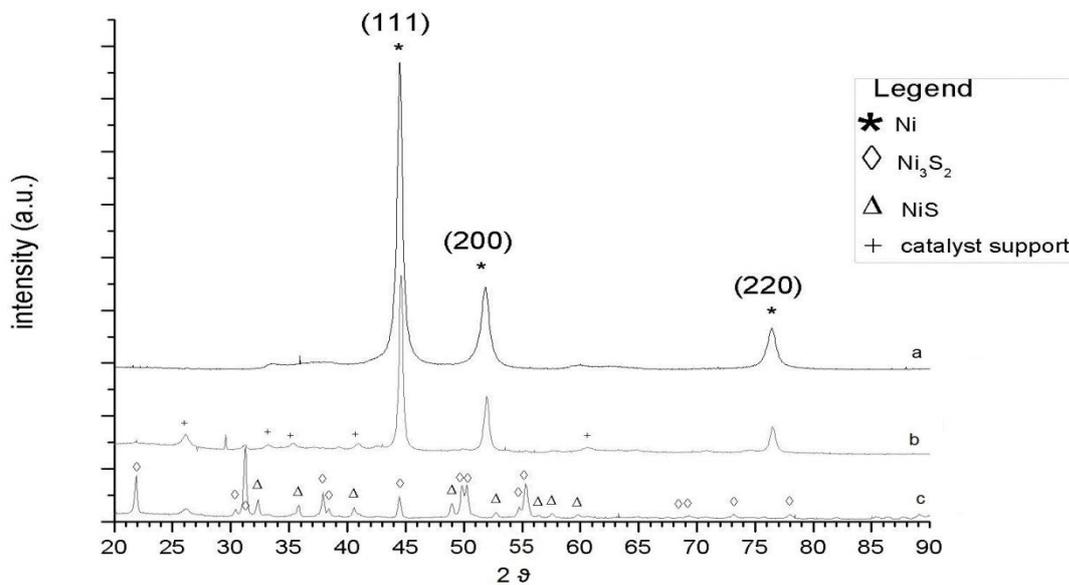


Figura 2. Spettro XRD: **a** – catalizzatore così come preparato; **b** – catalizzatore dopo 30' di avvelenamento con H₂S (2 % in N₂); **c** – catalizzatore dopo 4 h di avvelenamento con H₂S (2 % in N₂)

Le considerazioni finora svolte sono riassunte schematicamente nella figura 3 che mostra l'andamento della resa relativa in metano (rispetto al suo valore massimo) in funzione dei vari trattamenti cui il catalizzatore è stato sottoposto.

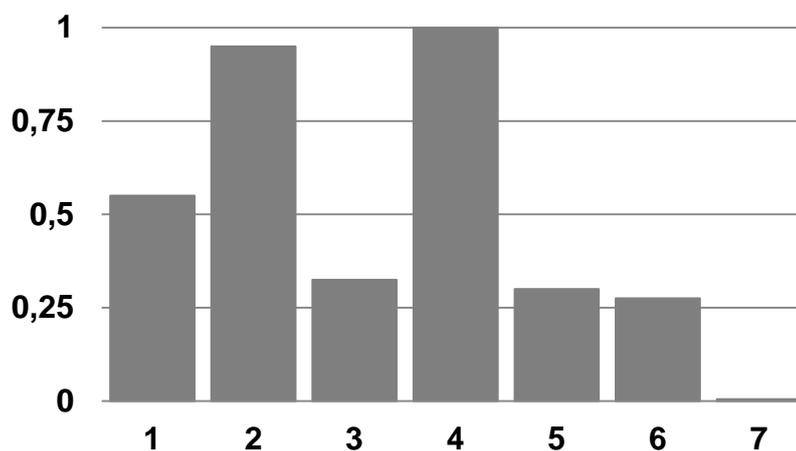


Figura 3. Resa relativa in funzione dei vari trattamenti cui il catalizzatore è sottoposto: **1**- Così come preparato; **2**- Dopo attivazione in H₂; **3**- Dopo 22h di lavoro; **4**- Dopo rigenerazione in H₂; **5**- Dopo 30' di avvelenamento con H₂S; **6**- Dopo rigenerazione in H₂; **7**- Dopo 4 h di avvelenamento in H₂S

Risulta quindi essenziale dotarsi di un idoneo sistema di abbattimento dei solforati prima di entrare nel reattore di metanazione.

Impianto in pressione

I risultati fin qui discussi, si riferiscono ad attività sperimentale condotta alla pressione atmosferica, mentre per poter trattare grandi quantità di CO₂ è necessario operare a pressione elevate. L'aumento di pressione favorisce la metanazione, poiché la reazione procede con la riduzione del numero di moli gassose (da 5 a 3). Nell'approccio verso un impianto che lavori in pressione, si è scelto di far avvenire la reazione sempre a pressione atmosferica, ma di pressurizzare i gas in uscita dal reattore in maniera da poter accumulare in un serbatoio fino a 20 bar. Lo schema del sistema progettato è riportato in figura 4 ed è caratterizzato da: uno scambiatore (S₁) per il preriscaldamento della miscela gassosa di alimentazione; il reattore di metanazione (R); uno scambiatore (S₂) per la condensa dell'acqua prodotta dalla reazione; un compressore (C) per la pressurizzazione del metano prodotto, un serbatoio di accumulo (T) per la raccolta del metano fino a 20 bar.

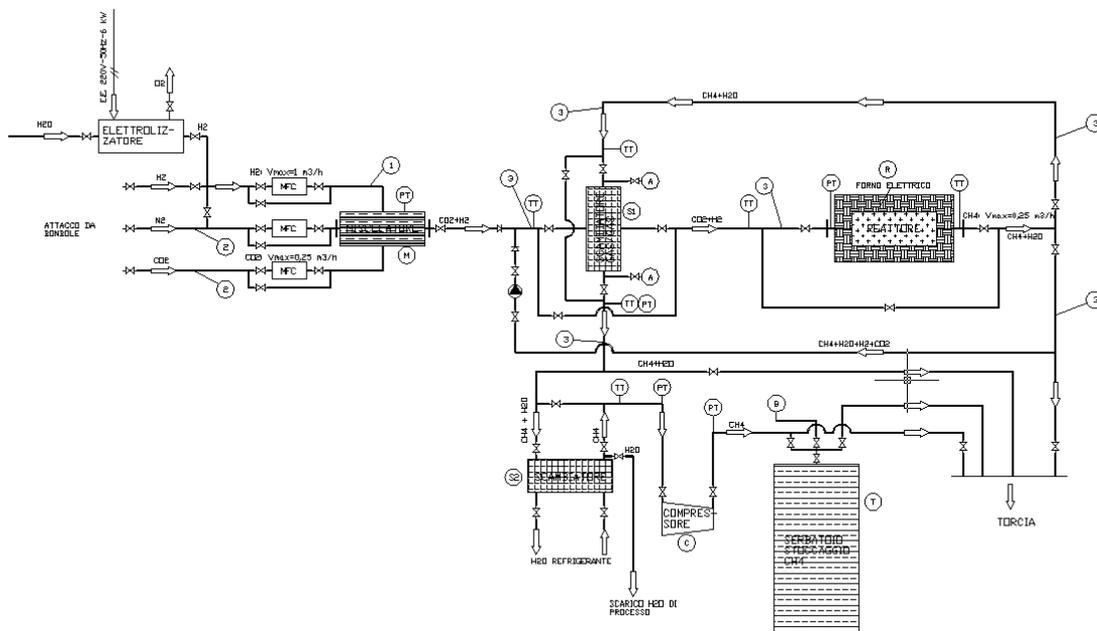


Figura 4. Schema dell'impianto per la metanazione sotto pressione

Questo sistema sarà in grado di produrre metano fino a 0,25 m³/h e rappresenta il primo passo verso la realizzazione di un impianto completo alimentazione da fonte rinnovabile che costituirà l'obiettivo della prossima annualità.

Conclusioni

Il lavoro svolto nel corso della presente annualità ha permesso di completare la prima fase dell'indagine sulla reazione di metanazione mettendo in evidenza i principali parametri sperimentali che determinano il corso della reazione. La temperatura e la composizione del gas in ingresso al reattore sono i due parametri che maggiormente determinano le rese di conversione CO₂/CH₄. E' stato affrontato il problema dell'invecchiamento del catalizzatore e della sua sensibilità verso i composti solforati eventualmente presenti nella miscela gassosa di alimentazione. Mentre per l'invecchiamento, un trattamento in idrogeno è in grado di ripristinare la efficacia del catalizzatore, per l'avvelenamento da H₂S si hanno effetti irreversibili

che danneggiano in breve tempo il catalizzatore. Per riuscire ad accumulare quantità apprezzabili di metano, è stato progettato ed è in fase di costruzione un reattore che può lavorare fino alla pressione di 20 bar.