



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio e sperimentazione di processi chimico-fisici di trattamento e  
conversione del syngas

*V. Barbarossa, G. Vanga, G. Battipaglia*

STUDIO E SPERIMENTAZIONE DI PROCESSI CHIMICO-FISICI DI TRATTAMENTO E  
CONVERSIONE DEL SYNGAS

V. Barbarossa, G. Vanga, G. Battipaglia (ENEA)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: 2.2 – Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili, cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

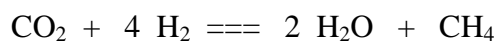
Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

## Introduzione

Le principali tecnologie per la cattura della CO<sub>2</sub> sono a differente livello di sviluppo, e la loro introduzione nei cicli per la produzione di energia elettrica è ostacolata da considerazioni di carattere prevalentemente economico. E' infatti noto che, indipendentemente dalla tecnologia considerata, cattura post-combustione o cattura pre-combustione o oxy-combustione, il costo della elettricità prodotta cresce considerevolmente rispetto agli impianti senza cattura. Nonostante i maggiori costi, l'adozione di efficienti tecniche per la cattura della CO<sub>2</sub> è indispensabile per la salvaguardia dell'equilibrio ambientale. Parallelamente alla cattura della CO<sub>2</sub>, si sono sviluppate le tecnologie per il suo sequestro definitivo in siti geologicamente stabili. Il sequestro geologico della CO<sub>2</sub> è attualmente l'unico rimedio allo stoccaggio delle enormi quantità di gas in gioco.

Da qualche tempo, ed in varie parti del mondo<sup>(1-3)</sup>, sta crescendo l'interesse attorno alla possibilità di trattare la CO<sub>2</sub> in ambiente riducente per convertirla in metanolo o in metano.

Nonostante la grande stabilità termodinamica della CO<sub>2</sub>, che ne fa una molecola particolarmente non reattiva, la reazione di idrogenazione porta ad una serie di prodotti: acido formico, formaldeide, CO, metanolo, metano, alcoli ed idrocarburi superiori, in funzione delle diverse condizioni di reazione. Fra tutti i possibili prodotti, la trasformazione in metano, risulta particolarmente conveniente per la possibilità che questo offre di essere utilizzato localmente o facilmente immagazzinato o trasportato; discuteremo quindi la reazione di metanazione che è nota come reazione di Sabatier:



L'applicazione di questa reazione al syngas prodotto dalla gassificazione del carbone, ha il duplice effetto di arricchire il syngas in metano, e di abbattere il contenuto di CO<sub>2</sub> evitando o limitando notevolmente l'impiego sia di sorbenti solidi che di solventi liquidi.

La prima fase dell'attività ha riguardato lo studio della reazione di Sabatier impiegando miscele di solo H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, sia puri che diluiti con un gas inerte, come l'azoto.

## Allestimento dell'apparato sperimentale

L'apparato sperimentale utilizzato nel presente studio è riportato schematicamente nella figura 1.

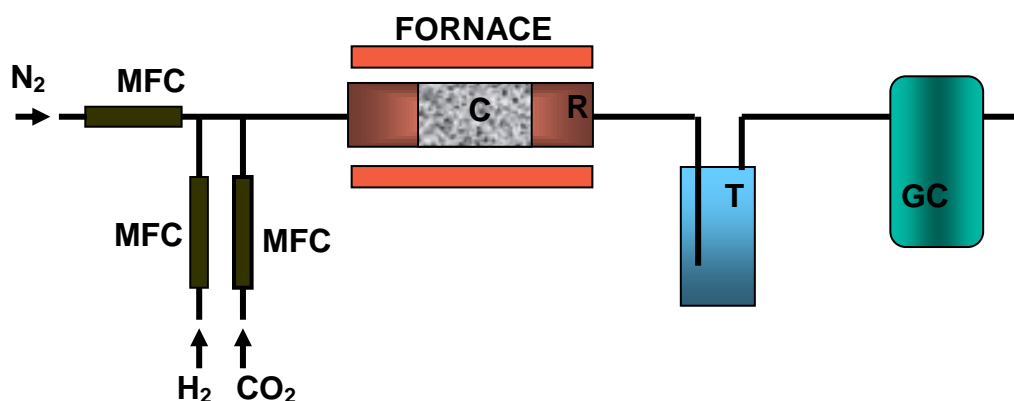


Figura 1

I gas di reazione  $H_2$  e  $CO_2$  e l'azoto vengono inviati alla camera di reazione (R) tramite dei flussimetri di massa (MFC). Il reattore è costituito da un tubo di quarzo avente diametro interno di 36 mm e lunghezza di 800 mm. All'interno del reattore è posizionato il catalizzatore, necessario per la reazione di metanazione, consistente in un "impasto" di nichel e lana di roccia. La quantità di Ni è di 6 g e la lunghezza della zona catalitica è stata variata da 5.5 cm a 17 cm. All'uscita del reattore, i gas, prodotti di reazione ( $CH_4$  e  $H_2O$ ), vengono fatti passare in una trappola fredda (T) per condensare l'acqua, mentre il metano con la  $CO_2$  non reagita e l'azoto sono analizzati con un gascromatografo. Il riscaldamento del reattore è assicurato da un forno alimentato elettricamente in grado di raggiungere  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Tutti gli esperimenti sono condotti a pressione atmosferica.

I valori dei parametri sperimentali utilizzati nel presente studio sono riassunti nella tabella successiva.

Flusso totale (sccm)	28 - 1200
Flusso CO <sub>2</sub> (sccm)	7 - 300
Flusso H <sub>2</sub> (sccm)	21 - 1000
Rapporto CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	1:1 – 1:6
Temperatura (°C)	25 - 500
Tempo di residenza in zona catalitica (s)	< 1

In un tipico run sperimentale, si porta in temperatura il reattore sotto flusso di N<sub>2</sub>, poi si inviano i gas di reazione nei rapporti desiderati e si lasciano fluire i gas per un tempo sufficiente a raccogliere una apprezzabile quantità di acqua. Contemporaneamente vengono acquisiti ad intervalli regolari i cromatogrammi per la misura del CH<sub>4</sub> e della CO<sub>2</sub>. La misura della quantità di acqua è confrontata con la misura della quantità di metano e tenendo conto dell'anidride carbonica inviata e della stechiometria della reazione si calcola la resa di conversione CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> utilizzando la seguente formula:

$$R = n_{\text{CH}_4} / n^{\circ}_{\text{CO}_2} = \chi_{\text{CH}_4} \Phi^{\circ} / n^{\circ}_{\text{CO}_2} (1 + 4 \chi_{\text{CH}_4})$$

in cui:

**R** è la resa molare di conversione della CO<sub>2</sub> in CH<sub>4</sub>;

**n<sub>CH<sub>4</sub></sub>** è il numero di moli di metano prodotte;

**χ<sub>CH<sub>4</sub></sub>** è la frazione molare di CH<sub>4</sub> nel gas in ingresso al gascromatografo;

**Φ<sup>°</sup>** è il flusso totale di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> in ingresso, espresso in moli/min;

**n<sup>°</sup><sub>CO<sub>2</sub></sub>** è il flusso iniziale di CO<sub>2</sub>, espresso in moli/min.

Quando non è stato possibile misurare **χ<sub>CH<sub>4</sub></sub>** direttamente per gascromatografia, si è misurata l'acqua prodotta nella reazione e si è calcolato **n<sub>CH<sub>4</sub></sub>** = **n<sub>H<sub>2</sub>O</sub>** / 2.

## Risultati sperimentali

L'equilibrio di Sabatier, nel verso della metanazione è, a temperatura ambiente, una reazione esotermica e spontanea:  $\Delta H = -165 \text{ kJ/mole}$  e  $\Delta G = -113.5 \text{ kJ/mole}$ . Le variazioni di  $\Delta H$  e  $\Delta G$  con la temperatura sono riportate nella figura 2 seguente.

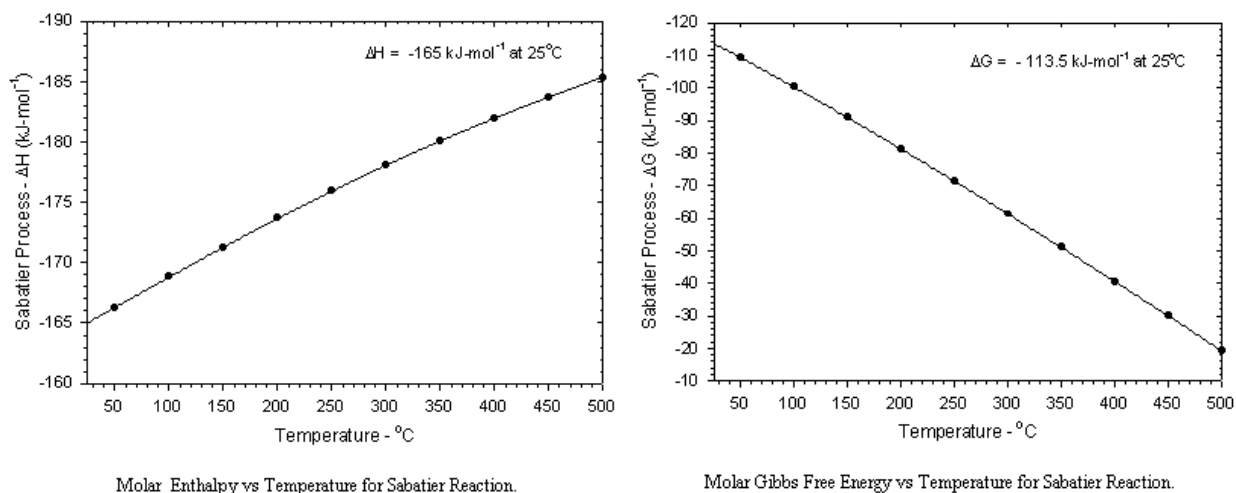


Figura 2

La energia libera di Gibbs diminuisce velocemente con la temperatura, ed oltre i 500 °C diventa positiva rendendo spontanea la reazione opposta a quella di metanazione, cioè il reforming del metano. Nella figura 3 è riportata una semplice simulazione numerica per la pressione totale di 1 bar. Come si vede, partendo da 2 moli di acqua ed 1 mole di metano, già oltre i 300 °C, sono prevalenti i prodotti del reforming su quelli della metanazione.

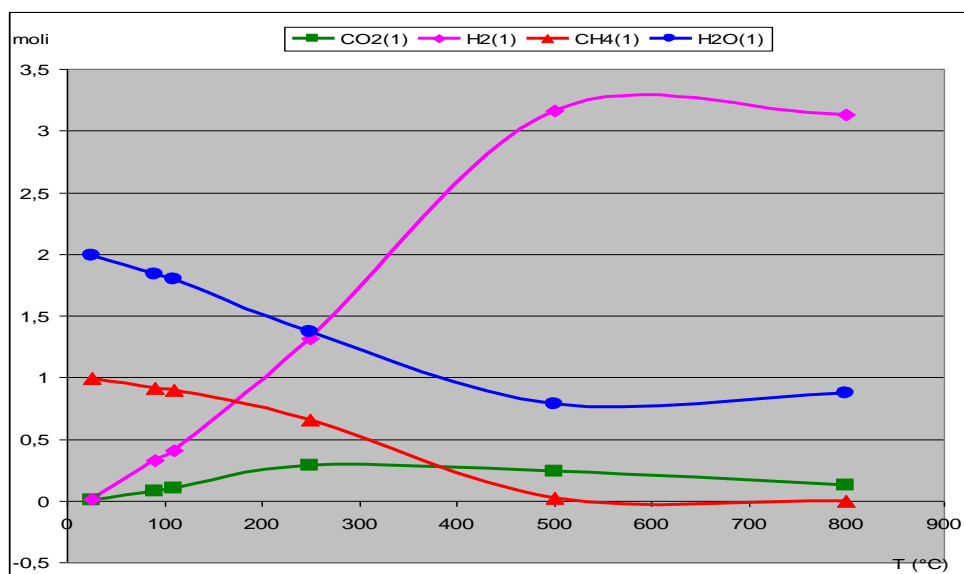


Figura 3

Il principale parametro sperimentale è dunque la temperatura. La nostra attività sperimentale è consistita pertanto nel misurare la resa di conversione della  $\text{CO}_2$  in  $\text{CH}_4$  in funzione della temperatura per miscele di alimentazione a composizione variabile. A causa della notevole barriera cinetica presente nella reazione, è necessario introdurre un catalizzatore che aumenti la velocità della reazione. I catalizzatori comunemente impiegati sono metalli quali Pt e Ni: nel nostro studio è stato usato Ni finemente suddiviso (dimensione media delle particelle 43 nm).

Nella figura 4, è riportata la resa di metanazione per temperature variabili da 25 °C a 500 °C quando il gas di alimentazione è costituito solo da anidride carbonica ed idrogeno nei rapporti 1:3, 1:4 e 1:5. Come si vede dalla figura, in tutti e tre i casi è presente una sorta di soglia intorno a 200 °C; poi la resa cresce velocemente oltre questo valore di soglia, e raggiunge un valore massimo poco prima dei 300 °C. Quando il rapporto  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  è 1/4 e 1/5 la resa massima è prossima al 100 %, mentre quando il rapporto  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  è inferiore al valore stechiometrico, la resa massima è di circa il 75 %. In tutti i casi ad un ulteriore aumento della temperatura corrisponde una diminuzione della resa che è tanto più marcata quanto più si è lontani dal rapporto stechiometrico.

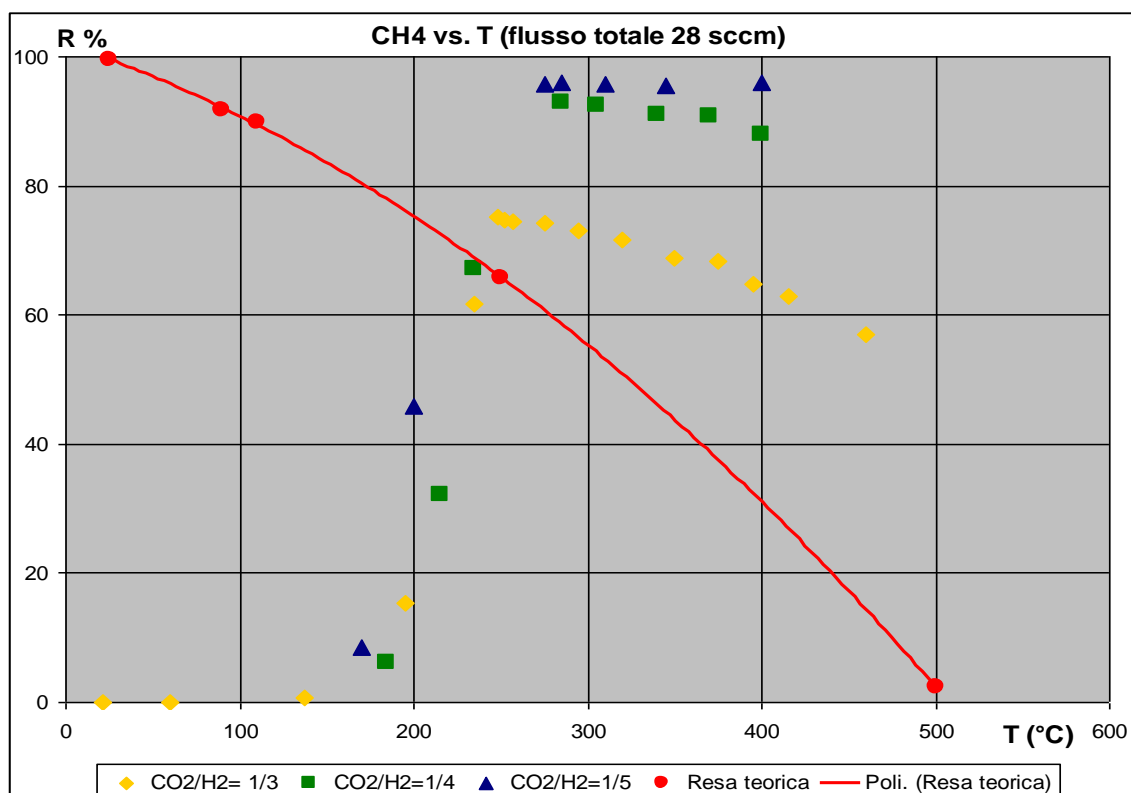


Figura 4

Il comportamento osservato è congruo con quanto atteso: all'aumentare della temperatura la metanazione regredisce a favore del reforming. Rispetto all'andamento termodinamico (fig. 3) si

nota la presenza della barriera cinetica che sposta di circa 250 °C la temperatura del massimo di conversione.

I primi risultati sperimentali, ora descritti, dimostrano la semplicità della reazione di metanazione e la possibilità di applicarla al trattamento del syngas. Gli ulteriori sviluppi dell'attività prevedono uno studio più approfondito, con la determinazione dei principali parametri cinetici della reazione; lo studio in condizioni di diluizione dei gas e lo studio dell'effetto dei composti solforati presenti nella miscela gassosa sul catalizzatore.