



Ricerca di Sistema elettrico

## Conversione di CO<sub>2</sub> in metano

*Vincenzo Barbarossa, Giuseppina Vanga*

## CONVERSIONE DI CO<sub>2</sub> IN METANO

Vincenzo Barbarossa, Giuseppina Vanga (ENEA)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Progetto: Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo: Tecnologie per la rimozione permanente della CO<sub>2</sub>

Responsabile del Progetto: ing. Stefano Giammartini, ENEA



## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	5
3 CONCLUSIONI.....	122
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	122

## Sommario

La reazione di metanazione, che prevede la sintesi di metano dalla idrogenazione diretta del CO<sub>2</sub>, rappresenta sia un utile mezzo per limitare le emissioni di CO<sub>2</sub> che un modo per immagazzinare chimicamente l'energia rinnovabile così come discusso nei report precedenti. L'attività svolta nella presente annualità si è concentrata sulla transizione da studio in scala laboratorio a prove verso un impianto dimostrativo. È stato progettato l'impianto, in grado di lavorare in pressione e con flussi di CO<sub>2</sub> pari a 0,25 m<sup>3</sup>/h e ne è stata avviata la costruzione. Sono inoltre stati caratterizzati dei catalizzatori commerciali che assicurano una maggiore efficienza rispetto a quelli sintetizzati nei nostri laboratori e che quindi saranno usati per l'attività sull'impianto dimostrativo.

## 1 Introduzione

La conversione di CO<sub>2</sub> in metano [1, 2, 3], ed in generale in combustibili o chemicals [4], è un tema di grande interesse come dimostrato dai numerosi Istituti che lavorano sull'argomento e dal numero crescente di riviste e convegni dedicati. L'inserimento di questa attività nell'Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico-ENEA è stato quanto mai opportuno e tempestivo. L'ENEA infatti si colloca in posizione preminente nello scenario italiano per lo studio sul trattamento di CO<sub>2</sub>. L'attività finora svolta, riferita nei precedenti reports, ha permesso di acquisire e consolidare le conoscenze di base sulla reazione di metanazione; mentre la presente annualità cui ha consentito di allargare lo sguardo verso applicazioni in scala superiore a quella tipica di un laboratorio. E' stato infatti definito il progetto esecutivo di un impianto dimostrativo di metanazione con capacità produttiva di 0,25 m<sup>3</sup>/h di metano e possibilità di lavorare e accumulare il metano fino alla pressione di 20 bar.

In vista dell'impiego della reazione di metanazione nell'impianto dimostrativo (che abbiamo denominato "FENICE"), sono stati acquisiti e caratterizzati alcuni catalizzatori commerciali e confrontati con quelli "home made" (HM) sintetizzati nel nostro laboratorio. Siamo quindi in grado di operare, primi in Italia, con un dimostrativo che può essere alimentato da fonte rinnovabile e realizzare l'accumulo chimico dell'energia solare via conversione di CO<sub>2</sub> a metano.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

L'apparato utilizzato ed i parametri sperimentali seguiti sono stati già ampiamente descritti nei report precedenti ai quali di rimanda per maggiori dettagli. Per operare nelle migliori condizioni possibili, sono stati provati dei catalizzatori commerciali e confrontate le loro prestazioni con catalizzatori preparati nei nostri laboratori.

I catalizzatori commerciali sono stati forniti dalla BASF e sono denominati con le sigle G1-85 e RP-75. Si tratta di catalizzatori a base di nichel metallico supportato su allumina; il contenuto di Ni è dichiarato essere rispettivamente del 50% e 12%. I due catalizzatori si presentano come piccoli cilindretti del diametro di circa 1 mm e lunghezza circa 4 mm. Per permettere un buon riempimento del nostro reattore, il materiale è stato ridotto in polvere mediante macinazione manuale in mortaio di agata.

Il catalizzatore HM è stato preparato secondo la seguente procedura:

- 1- 3,874 g di Ni in polvere (diametro medio delle particelle < 100 nm) vengono sciolti in HNO<sub>3</sub> concentrato a caldo. Alla soluzione di Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ottenuta si aggiungono 3,652 g di allumina porosa in cilindretti di pochi millimetri di lunghezza;
- 2- Si aumenta il pH della soluzione aggiungendo NH<sub>3</sub> fino a pH pari a 5. In queste condizioni precipita l'idrossido di nichel, Ni(OH)<sub>2</sub>, di colore verde.
- 3- Si filtra su carta per separare l'allumina impregnata di Ni(OH)<sub>2</sub> dalla soluzione che contiene l'eccesso di idrossido.
- 4- Il filtrato viene disidratato in stufa a 100 °C per 18 ore e poi macinato manualmente in mortaio di agata. Si ottiene una bella polvere di colore verde.
- 5- Sulla soluzione contenente l'eccesso di Ni<sup>2+</sup> si procede alla precipitazione del solfuro di nichel, NiS, per la valutazione della quantità di Ni presente sul catalizzatore.

Il catalizzatore così preparato risulta contenere il 44 % di Ni su  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [5]

I 3 catalizzatori usati sono stati caratterizzati mediante microscopia elettronica e misura BET dell'area superficiale. Le foto SEM dei catalizzatori sono riportate di seguito (fig. 1, 2, 3).

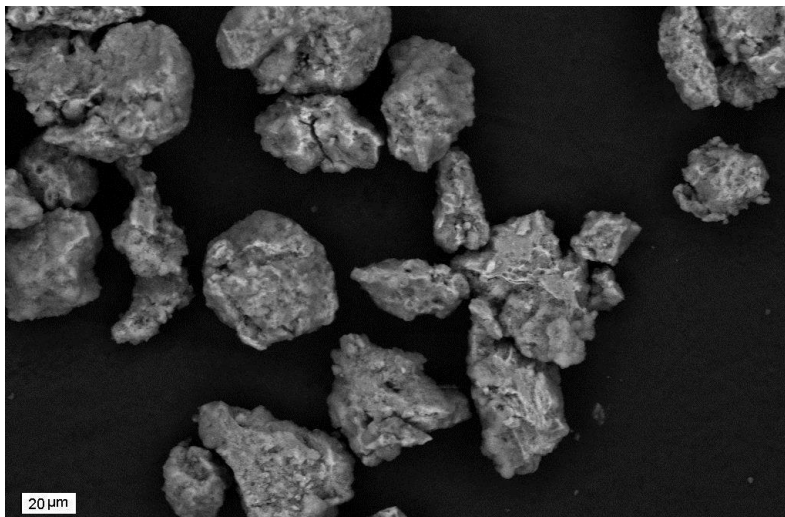


Figura 1- Home Made: gli elementi presenti sono Ni, Al, Si, O, Na; ha una granulometria delle particelle omogenea (decine di  $\mu\text{m}$ ); film depositato sul supporto continuo

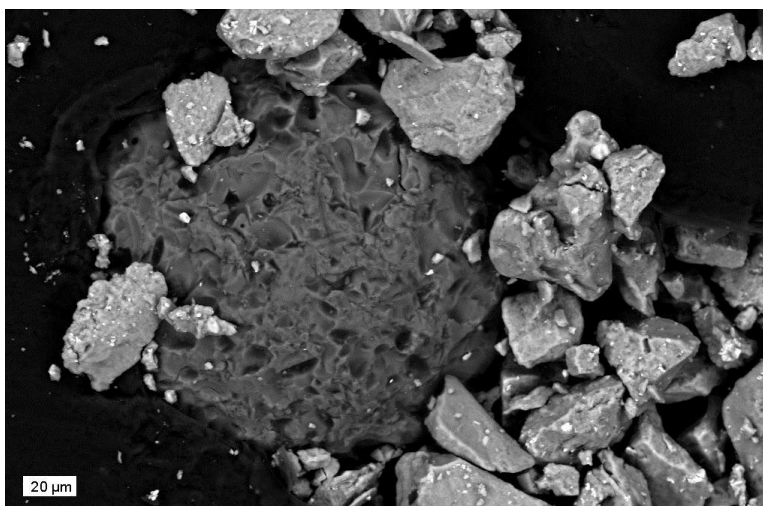


Figura 2- RP-75: gli elementi presenti sono Ni, Al, Si, O, Zr; la granulometria delle particelle eterogenea: da decine di nm a centinaia di  $\mu\text{m}$ ; Film del catalizzatore omogeneo con spot bianchi relativi a Zr.



Figura 3- G1-85: gli elementi presenti sono Ni, Al, O, Zr; la granulometria delle particelle è eterogenea, da decine di nm a centinaia di  $\mu\text{m}$ ; Film del catalizzatore omogeneo con spot bianchi relativi a Zr.

Le dimensioni delle particelle sono distribuite fra decine di  $\mu\text{m}$  e centinaia di  $\mu\text{m}$ . L'analisi SEM/EDS ha permesso di rilevare la presenza di Zirconio fra i componenti dei catalizzatori BASF che risulta quindi essere un Ni/Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'analisi BET, che consiste nella misura dell'area superficiale mediante adsorbimento di N<sub>2</sub> alla temperatura di 77 K, ha dato i seguenti risultati:

G1-85: Superficie BET = 123 m<sup>2</sup>/g

RP-75: Superficie BET = 130 m<sup>2</sup>/g

HM: Superficie BET = 313 m<sup>2</sup>/g

Il catalizzatore HM risulta quindi a più elevata area superficiale probabilmente grazie ad una maggiore porosità dell'allumina impiegata rispetto a quella dei catalizzatori BASF.

Prima dell'utilizzo, ogni catalizzatore subisce una procedura di attivazione. Tale procedura ha lo scopo di riportare tutti gli atomi di nichel allo stato metallico, liberando il catalizzatore dallo strato di ossido superficiale. Il catalizzatore viene perciò trattato con idrogeno alla temperatura di 400 °C. Il catalizzatore così attivato è pronto per la reazione di metanazione. La reazione è stata studiata mantenendo costante il rapporto fra H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> al valore stechiometrico, cioè 4:1 e variando la temperatura fra 150 °C e 400 °C.

I flussi utilizzati sono stati i seguenti:

$\Phi_{\text{CO}_2} = 40 \text{ sccm} = 0,001636 \text{ mol/min}$

$\Phi_{\text{H}_2} = 160 \text{ sccm} = 0,006544 \text{ mol/min}$

$\Phi_{\text{tot}} = 200 \text{ sccm} = 0,00818 \text{ mol/min}$

La resa di reazione (R) in funzione della temperatura, nel range 190 °C - 410 °C, per i tre tipi di catalizzatori usati è riportata nella figura 4 seguente:

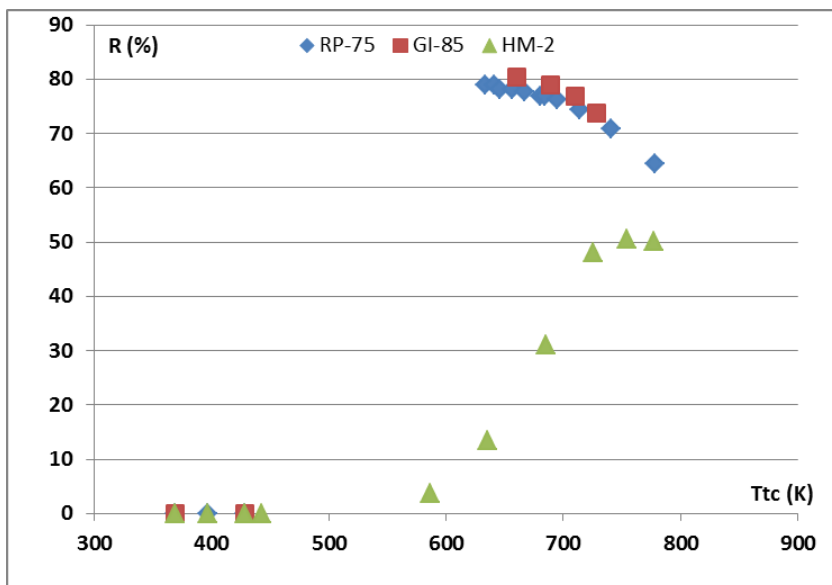


Figura 4- Resa di conversione in metano in funzione della temperatura per i tre catalizzatori utilizzati

Come si può notare la resa raggiunge il valore dell'80 % sia per il catalizzatore BASF G1-85 (0,321 g) che per il catalizzatore BASF RP-75 (0,345 g), mentre il valore massimo della resa per il catalizzatore HM (0,390 g) è del 50 %. Dalla figura si può inoltre notare come la temperatura di avvio della reazione sia molto più bassa per i catalizzatori BASF che per il catalizzatore HM: infatti, per i primi la reazione parte a 180 °C mentre per il secondo sono necessari circa 300 °C. Un'altra differenza, che è conseguenza della diversa resa di reazione, è l'aumento di temperatura che si registra quando inizia la reazione. Queste considerazioni sono evidenziate nella figura 5 che riporta la temperatura a cui il forno viene impostato e la temperatura che viene letta, tramite la termocoppia, all'interno del catalizzatore.

Si nota chiaramente come le due temperature siano coincidenti fin quando la reazione non è ancora innescata, mentre, quando parte la reazione, la temperatura della termocoppia sale velocemente e si mantiene costantemente superiore a quella impostata sul forno. Si può inoltre notare come il  $\Delta T$  sia uguale a 180 °C per i BASF e 111°C per l'HM (per i valori massimi delle rese), quindi molto maggiore nel primo caso, così come atteso a causa della maggiore efficienza misurata per i primi catalizzatori.



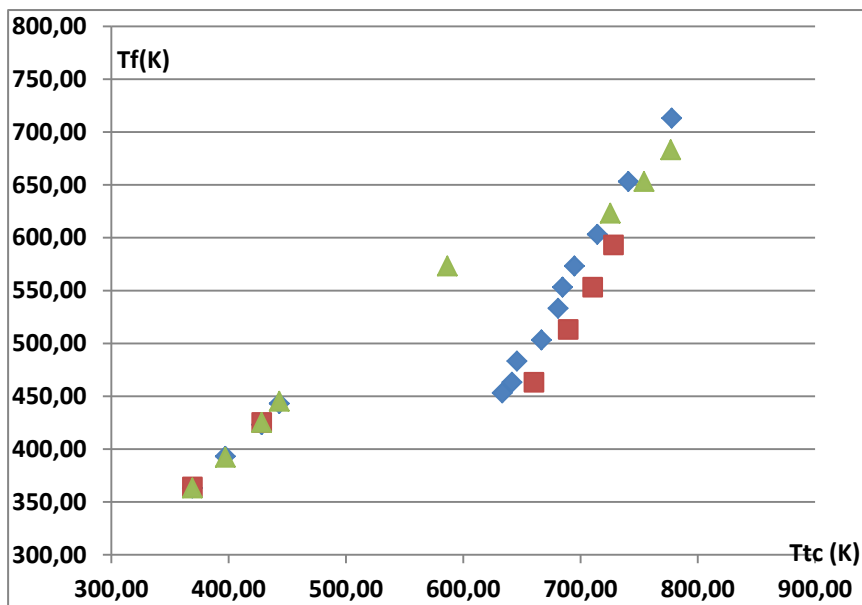


Figura 5- Deviazione della temperatura letta all'interno del catalizzatore (Ttc) rispetto a quella impostata sulla fornace (Tf)

Il risultato di una maggiore efficienza dei catalizzatori BASF rispetto a quello HM sembra essere in contrasto col dato che viene dalle misure BET di area superficiale. In realtà i due dati non sono in contrasto perché la misura BET è una semplice misura dell'area superficiale e non una misura della attività catalitica. Possiamo allora dire che nonostante il catalizzatore HM abbia un'area superficiale più che doppia rispetto ai BASF la sua attività catalitica è nettamente inferiore dimostrando un maggiore turnover number (TON) per i catalizzatori commerciali, anche se non siamo in grado di misurare gli assorbimenti di  $H_2$  e  $CO_2$ .

La presenza di zirconio nei catalizzatori BASF può essere uno dei motivi per l'alta efficienza di questo tipo di catalizzatori; è infatti riportato un effetto positivo di metalli come Ce e Zr sulla resa di conversione della  $CO_2$ .

Anche la de attivazione [6,7,8] del catalizzatore per effetto della deposizione di particelle carboniose è inibita dalla presenza di Zr, infatti si nota solo un leggero decremento dell'attività catalitica dopo 21 h di lavoro sia per il G1-85 che per l'RP-75; mentre il catalizzatore HM mostra un più marcato decremento dell'attività catalitica negli stessi tempo di lavoro. Nella figura 6 sono riportate le immagini SEM del campione G1-85 fresco (6-a) e dopo 21 h di lavoro (6-b).

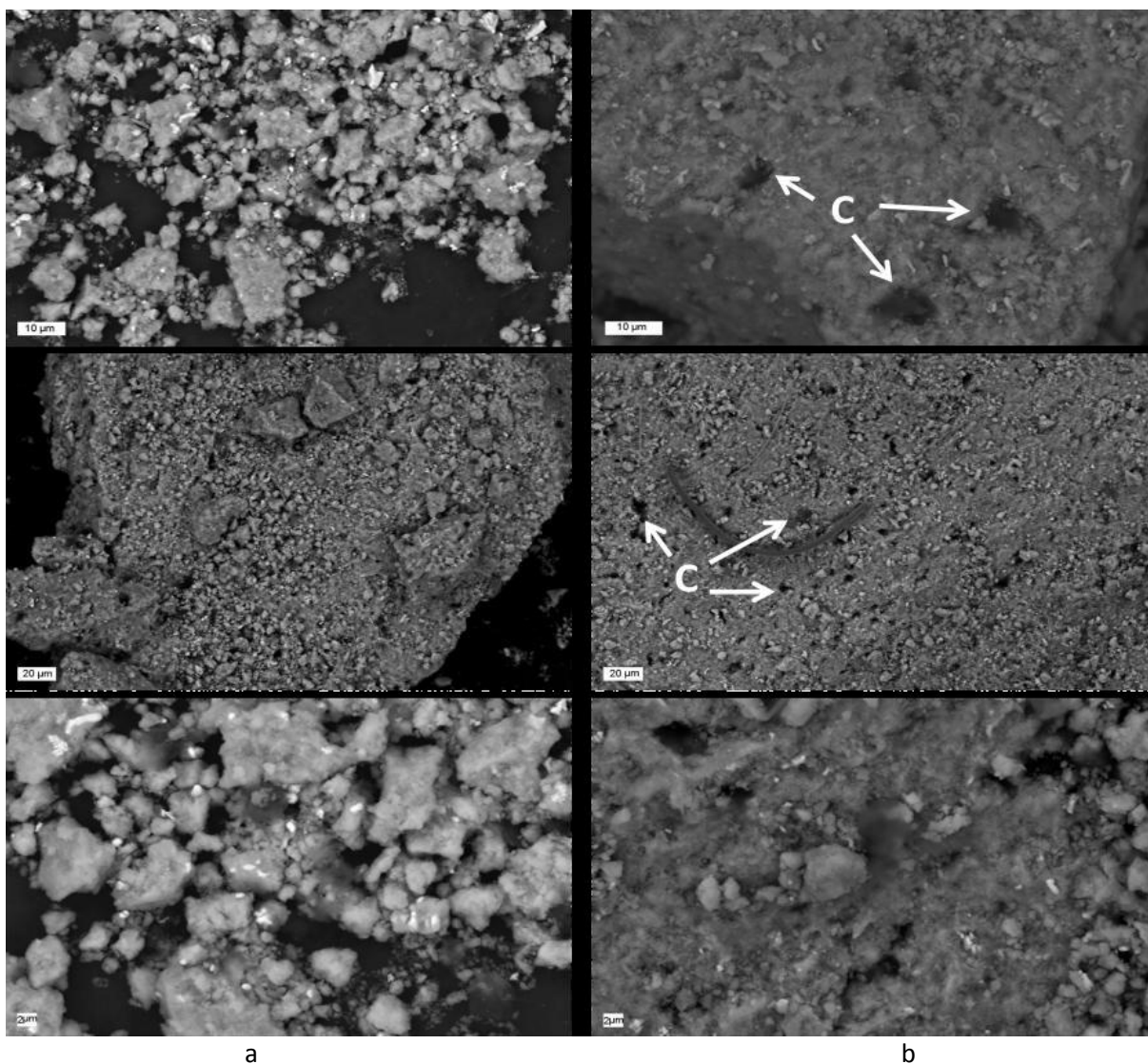


Figura 6- Immagini SEM relative al catalizzatore G1-85: a- catalizzatore fresco; b- catalizzatore dopo 21 h di lavoro

Come si vede dalla figura 6-b, sono presenti diverse particelle di C depositato sulla superficie, ma larga parte della stessa è libera cosicché il catalizzatore mostra ancora una buona attività.

Sulla scorta dei risultati ottenuti, il nostro impianto “FENICE”, sarà allora equipaggiato con un catalizzatore commerciale BASF G1-85 o BASF RP-75. La costruzione dell’impianto ha subito un leggero ritardo a causa del prolungarsi del tempo di consegna per alcuni componenti, in particolare il compressore (certificato Atex). Nella figura 7 seguente si riporta lo schema (7.a) ed una foto dell’impianto in fase di allestimento (7.b), è visibile lo skid metallico su cui saranno alloggiati i vari componenti con alcune parti della tuberia.

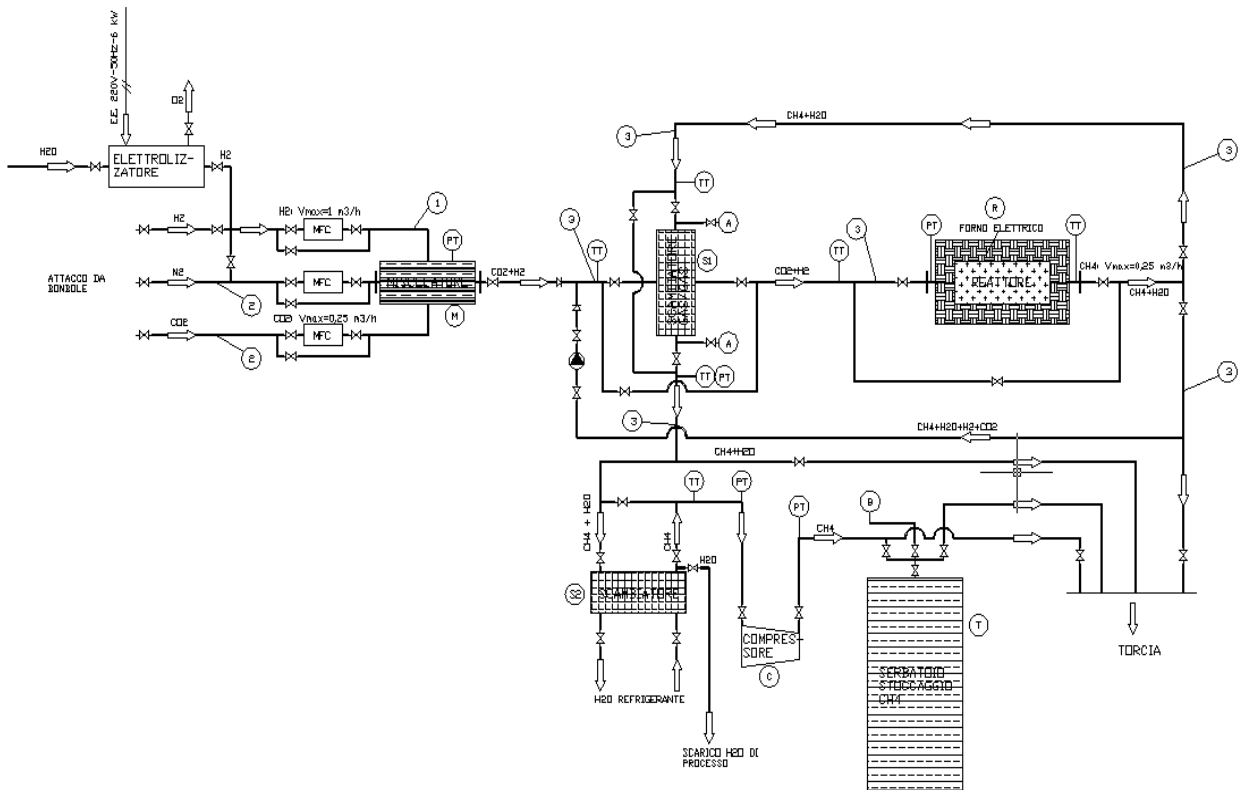


Figura 7.a- Schema dell'impianto dimostrativo

### 3 Conclusioni

Lo studio condotto ha permesso di caratterizzare ed individuare un idoneo catalizzatore per l'uso in un impianto dimostrativo che realizzerà la conversione di CO<sub>2</sub> in metano. Il catalizzatore è un prodotto commerciale BASF che ha mostrato buone rese di conversione e buona stabilità nel tempo.

### 4 Riferimenti bibliografici

1. Gong W.W.J, "Methanation of carbon Dioxide : an overview", Chem. Sci.Eng., 5, (2011), 2-10.
2. Vanga G., Dedola A., Liberatore R., Barbarossa V. "Carbon Dioxide reduction to methane: towards high pressure reaction", CO<sub>2</sub> Fuels e Materials 4 Resource & Energy Efficiency, 27-28 settembre 2012, Lione.
3. Barbarossa V.,Vanga G., "Alternative use of CO<sub>2</sub> " Energia, Ambiente e Innovazione Rivista bimestrale dell'ENEA N 6/2011
4. Aresta M., "Potential of the technological and chimica utilization of carbon dioxide", La Chimica e L'industria, 80, (1998), 1051-1056.
5. Barbarossa V.,Vanga G., "Metnanation of carbon dioxide", Meeting of the Italian section of the Combustion Institute, 24-26 Ottobre 2011, Roma.
6. McCarty J.G. and Wise H., "Hydrogenation of surface Carbon on Alumina-Supported Nickel". J. Catal. 57 (1979), 406-416.
7. Choe S.J., Kang H.J., Kim S.J., Park S.B., Park D. H., "Adsorbed Carbon Formation and Carbon Hydrogenation for CO<sub>2</sub> Methanation on the Ni (111) surface: ASED-MO study". Bull. Korean chem. Soc. 26 (2005), 1682-1688.
8. Watson G.H. "Methanation catalysts" Report number ICTIS/TR 09 IEA Coal Research, London, 1996.