



Ricerca di Sistema elettrico

Metanazione

Vincenzo Barbarossa, Giuseppina Vanga

METANAZIONE

Vincenzo Barbarossa, Giuseppina Vanga (ENEA)

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 B.2: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo dei combustibili fossili

Parte A

Obiettivo d: Utilizzo della CO₂ per produzione di combustibili

Responsabile del Progetto: Ing. Stefano Giammartini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
3 CONCLUSIONI.....	11
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	11

Sommario

Le esperienze condotte dall'ENEA in tema di utilizzazione della CO₂, ampiamente documentate nei report relativi alle precedenti annualità, hanno permesso di acquisire adeguate conoscenze che permettono un aumento di scala nell'approccio alla conversione di CO₂ in CH₄. L'impianto "Fenice", della cui progettazione si è riferito nel report 2013 (RdS/2013/....), è stato completato in ogni sua parte ed è entrato in esercizio nel marzo del 2014. Questo impianto consente di trattare fino a 200 NL/h di CO₂ e di ottenere una equivalente quantità di metano. L'elettrolizzatore che fornisce l'idrogeno (750 NL/h) è del tipo a doppia alimentazione, cioè da rete elettrica o da fotovoltaico, e consente quindi di testare l'intero ciclo di stoccaggio dell'energia solare sotto forma chimica.

Nel presente report è illustrato in dettaglio l'impianto e sono discussi i primi risultati ottenuti.

L'impianto "Fenice" è stato realizzato con l'intento di offrire una soluzione al trattamento di CO₂ proveniente da sorgenti puntuali in cui il gas sia presente a concentrazioni elevate. Il nostro impianto non è dotato di alcun sistema di trattamento per il gas in ingresso che deve perciò essere fornito privo di particolato sospeso, e privo di composti solforati.

La possibilità di usare un reattore metallico ha consentito di lavorare in pressione e quindi verificare l'effetto della pressione sulla resa di reazione

1 Introduzione

Le esperienze condotte dall'ENEA in tema di utilizzazione della CO₂, ampiamente documentate nei report relativi alle precedenti annualità, hanno permesso di acquisire adeguate conoscenze che permettono un aumento di scala nell'approccio alla conversione di CO₂ in CH₄. L'impianto "Fenice", della cui progettazione si è riferito nel report 2013 (RdS/2013/....), è stato completato in ogni sua parte ed è entrato in esercizio nel marzo del 2014. Questo impianto consente di trattare fino a 200 NL/h di CO₂ e di ottenere una equivalente quantità di metano. L'elettrolizzatore che fornisce l'idrogeno (750 NL/h) è del tipo a doppia alimentazione, cioè da rete elettrica o da fotovoltaico, e consente quindi di testare l'intero ciclo di stoccaggio dell'energia solare sotto forma chimica.

Nel presente report si illustrerà in dettaglio l'impianto e si discuteranno i primi risultati ottenuti.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Ossidazione catalitica di SO₂

L'impianto "Fenice" è stato realizzato con l'intento di offrire una soluzione al trattamento di CO₂ proveniente da sorgenti puntuali in cui il gas sia presente a concentrazioni elevate. Un tipico esempio di questo tipo di sorgente è fornito da un cementificio, dove il flusso di CO₂ proviene non solo dalla combustione, ma anche dal processo di cottura e precalcinazione delle materie prime. La CO₂ prodotta in queste fasi è molto più concentrata di quella proveniente dalla combustione e quindi più idonea alla trasformazione quasi diretta in CH₄.

Il nostro impianto non è dotato di alcun sistema di trattamento per il gas in ingresso che deve perciò essere fornito privo di particolato sospeso, e privo di composti solforati. Questi ultimi infatti, come discusso nei precedenti report, sono molto dannosi nei confronti del catalizzatore che ne risulterebbe avvelenato. L'impianto (realizzato dalla COIM-Roma) è del tipo mobile per consentirne il facile trasporto presso la sorgente di CO₂.

Il diagramma a blocchi per un sistema di conversione dell'energia solare in metano è riportato nella successiva figura 1.

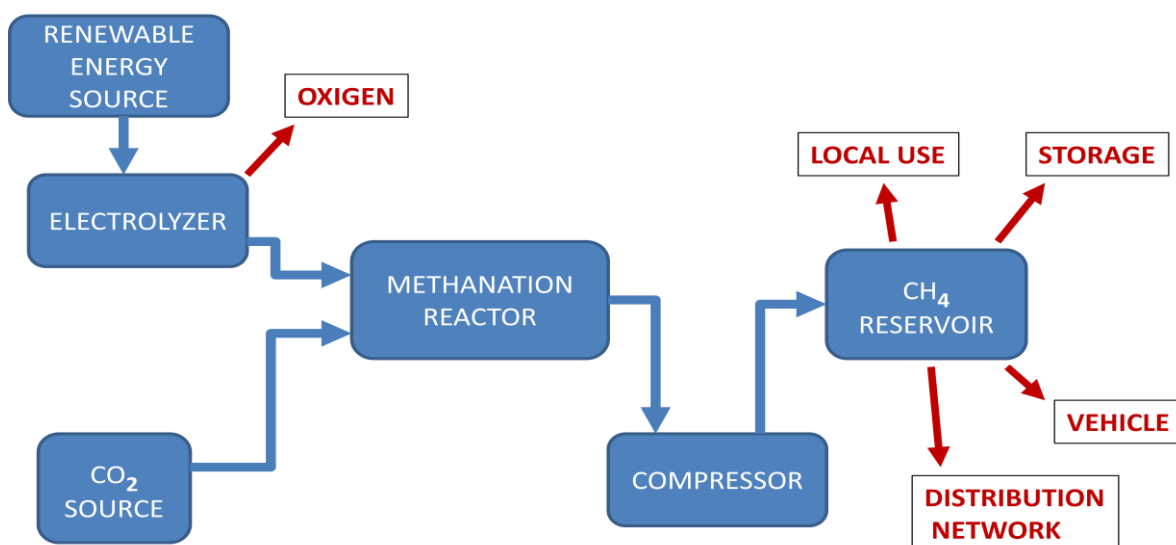


Figura 1- Schema di un sistema di conversione dell'energia solare in metano

L'elettrolizzatore, alimentabile anche da energia rinnovabile, oltre che fornire l'idrogeno necessario alla riduzione di CO₂, genera ossigeno che potrebbe trovare utili impieghi in vari settori. Facendo riferimento alla figura 2 che mostra una fotografia dell'impianto, possiamo distinguere i suoi principali componenti.



Figura 2- Fotografia dell'impianto sperimentale ENEA "Fenice"

(E) Elettrolizzatore (Tube & You): si tratta di un elettrolizzatore a membrana polimerica (PEM) in grado di produrre 750 NL/h di H₂ alla pressione massima di erogazione pari a 30 bar; la potenza elettrica assorbita è di 6 KW

(G) Flussimetri di massa (MKS): flussimetri di massa controllati da un controllore in grado di comandare fino a 8 flussimetri

(M) Miscelatore: consente la omogeneizzazione della miscela gassosa prima di arrivare al trattamento

(H1) Scambiatore di entrata: consente, riciclando il gas caldo in uscita dal reattore, di operare un preriscaldamento del gas prima dell'ingresso al reattore catalitico

- (H2) Scambiatore di uscita: consente di separare l'acqua prodotta dalla reazione e di inviare solo un flusso gassoso alle pompe
- (F) Forno tubolare (Carbolite): permette il riscaldamento del reattore per innescare la reazione di metanazione
- (R) Reattore catalitico: è la sede della reazione di metanazione; è costituito da un tubo di acciaio inox della lunghezza di 80 cm e diametro interno di 5,6 cm; alloggia al suo interno (nella zona centrale) il catalizzatore
- (P1) Pompa di ricircolo: è impiegata per riciclare il gas in uscita dal reattore e quindi aumentare la resa di conversione
- (P2) Pompa di accumulo: pressurizza il metano prodotto e lo accumula nel serbatoio fino alla pressione di 5 bar
- (S) Serbatoio di accumulo: serbatoio per l'accumulo finale del metano prodotto
- (GC) Gascromatografo (Varian 4900): consente di valutare la quantità di metano prodotto e calcolare la efficienza di conversione della CO₂

Il sistema è inoltre completato da una serie di manometri per il controllo della pressione in vari punti dell'impianto e di una termocoppia disposta a diretto contatto col letto catalitico che quindi permette la misura della temperatura di reazione.

Le linee sono in acciaio inox.

Per l'attività su "Fenice", si è scelto di utilizzare solo catalizzatori commerciali che hanno mostrato caratteristiche superiori rispetto a quelli preparati nel nostro laboratorio (cfr. rapporto annualità precedente). A causa delle difficoltà incontrate durante la procedura di acquisto di un catalizzatore specifico per la metanazione (BASF G1-85), le prime prove sono state eseguite con un catalizzatore non specifico (BASF RP-61). Tale catalizzatore mostra comunque una buona attività nei confronti della metanazione e ci ha consentito di effettuare i primi test con flussi maggiori di quelli usati nell'apparato da laboratorio. La possibilità di usare un reattore metallico ci consente di lavorare in pressione e quindi verificare l'effetto della pressione sulla resa di reazione.

Con 67.4 g di catalizzatore RP-61 ed un volume catalitico di 98.5 cm³, l'andamento della resa di conversione in funzione della pressione è riportato in figura 3 e si riferisce ad una miscela di alimentazione costituita da 2.8 L/min di H₂ e 0.7 L/min di CO₂, quindi in condizioni stechiometriche (H₂/CO₂ = 4/1); la temperatura è di 365 °C.

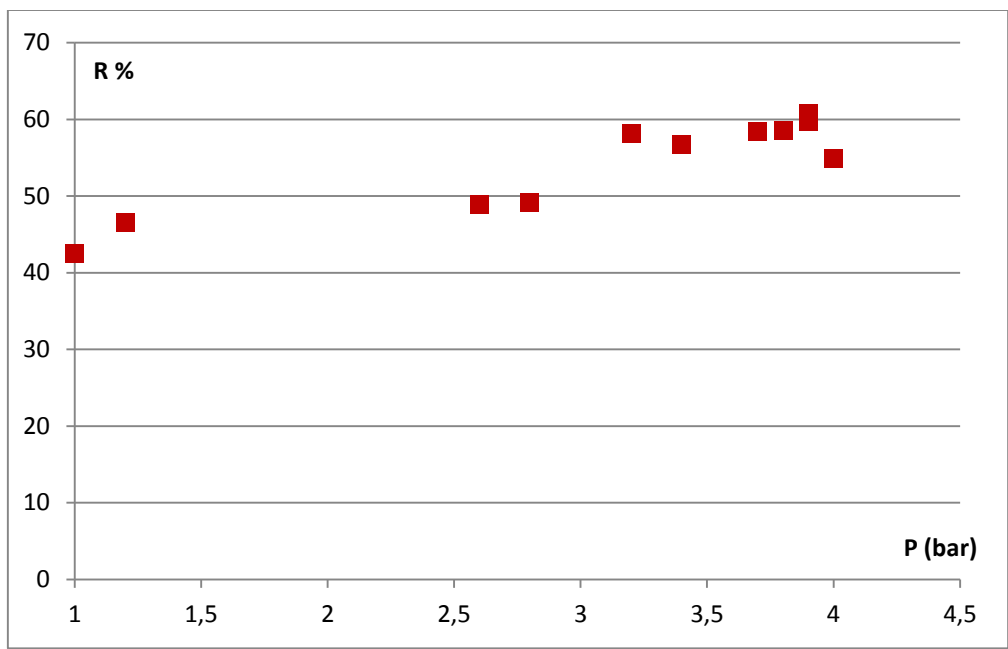


Figura 3- Effetto della pressione sulla resa di conversione. Catalizzatore BASF RP-61.

Come si nota dall'andamento riportato, c'è un incremento della resa di conversione con la pressione, come atteso per una reazione che procede con la riduzione del numero di moli gassose. Le rese vanno da poco più del 40 % in condizioni di pressione atmosferica a circa il 60 % a 4 bar. L'effetto della temperatura sulla resa di reazione è stato ampiamente discusso nei report precedenti, perciò si riporta direttamente l'andamento della resa in funzione della temperatura nella figura 4.

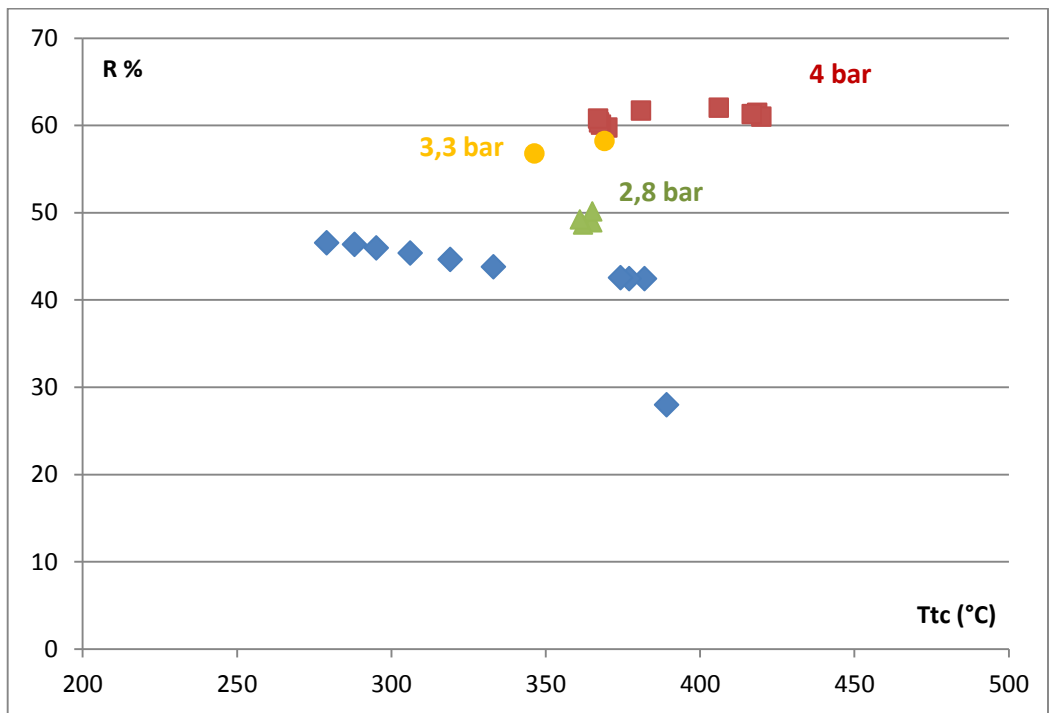


Figura 4- Resa di conversione in funzione della temperatura. Catalizzatore BASF RP-61.

Il catalizzatore è lo stesso della figura 3. Si può notare come questo catalizzatore (RP-61) sia sensibile alla temperatura, tanto che già a 400 °C, quando la pressione è uguale a quella atmosferica, la resa cala drasticamente. A pressioni più elevate il rendimento si mantiene apprezzabile anche fino a temperature di circa 450 °C.

Con l'acquisizione di una piccola quantità di catalizzatore BASF G1-85, un catalizzatore specifico per la metanazione, è stato possibile lavorare in condizioni prossime a quelle ottimali ed il sistema è stato testato in varie condizioni di temperatura, pressione e rapporti di flussi H₂/CO₂. I risultati sono riassunti nella successiva figura 5 che riporta la resa di conversione in funzione della temperatura in varie condizioni sperimentali. Il catalizzatore è BASF G1-85 e la sua massa è 207,7 g; la lunghezza del letto catalitico è 10.5 cm ed il volume catalitico è 258.5 cm³.

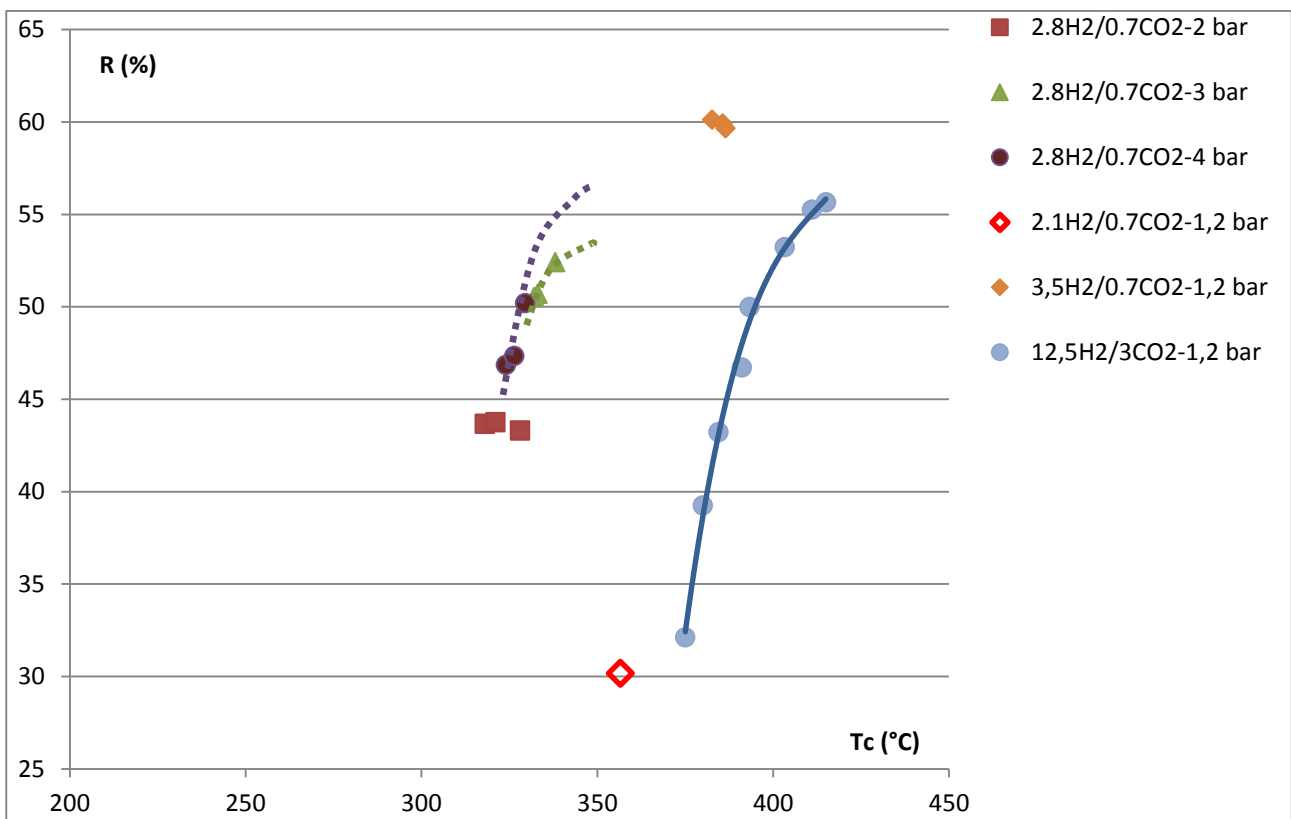


Figura 5- Resa di conversione in funzione della temperatura per varie miscele H₂/CO₂. Catalizzatore BASF G1-85.

Anche per il catalizzatore G1-85 è verificato l'effetto positivo dell'aumento della pressione sulla resa di reazione come può essere verificato p.e. dal confronto fra le curve 1, 2, 3, che si riferiscono rispettivamente alle pressioni di 2 bar, 3 bar e 4 bar. La miscela di alimentazione è costituita da H₂ 2.8 L/min e CO₂ 0.7 L/min, quindi una miscela stechiometrica. L'effetto del rapporto fra i gas di alimentazione è evidente nel confronto fra i punti 4 e 5. Nel caso di miscela sottostechiometrica (punto 5: H₂ 2.1 L/min e CO₂ 0.7 L/min) si ottiene una resa di conversione intorno al 30 %, mentre per miscele sovra stechiometriche (punti 4: H₂ 3.5 L/min e CO₂ 0.7 L/min) la resa di conversione è intorno al 60 %; per entrambe la pressione è 1.2 bar. L'aumento del flusso totale, quindi la riduzione del tempo di contatto, ha naturalmente l'effetto di ridurre la resa di conversione e quindi sono necessarie temperature più elevate: questo è evidente dall'andamento 6.

3 Conclusioni

L'impianto "Fenice" rappresenta la conclusione dell'attività sperimentale "da laboratorio" condotto sulla conversione di CO₂ in CH₄. L'impianto può essere utilizzato in attività dimostrative sulla possibilità di immagazzinare energia solare sotto forma chimica.

Infine l'impianto può facilmente essere adattato alla produzione di altri *chemicals* quali metanolo e dimetil-etero (DME).