



Ricerca di Sistema elettrico

Studi e sperimentazioni relative alla produzione di SNG da CO e CO₂

Paolo Deiana, Claudia Bassano, Massimo Subrizi

STUDI E SPERIMENTAZIONI RELATIVE ALLA PRODUZIONE DI SNG DA CO E CO₂

Paolo Deiana, Claudia Bassani, massimo Subrizi (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di Energia Elettrica e Protezione dell'Ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta da combustibili fossili

Obiettivo: Studi e sperimentazioni relative alla produzione di SNG da CO e CO₂

Responsabile del Progetto: Ing. Stefano Giammartini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	5
1 INTRODUZIONE.....	6
2 IL PROCESSO DI PRODUZIONE DEL GAS NATURALE SINTETICO (SNG).....	6
2.1 LA PRODUZIONE DI SNG.....	6
2.2 LA SINTESI DEL METANO.....	7
2.3 PRINCIPALI PROCESSI E TECNOLOGIE.....	8
3 ATTIVITÀ SPERIMENTALE.....	11
3.1 SET UP SPERIMENTALE.....	11
3.2 RISULTATI DEI TEST SPERIMENTALI DI METANAZIONE.....	14
3.2.1 <i>Test con differenti valori della pressione</i>	15
3.2.2 <i>Test con differenti valori del rapporto stechiometrico H₂/CO</i>	16
3.2.3 <i>Test con differenti miscele in ingresso</i>	18
4 CONCLUSIONI.....	19
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	20
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	20

Sommario

La produzione di SNG (Substitute Natural Gas) da carbone presenta il vantaggio di ottenere un gas che immediatamente si può collocare sul mercato della distribuzione verso gli usi finali. Il processo richiede ancora importanti innovazioni e sviluppi in campo tecnico. Il miglioramento dell'efficienza energetica e la minimizzazione dell'impatto ambientale sono due sfide cruciali. L'obiettivo è quello di migliorare la competitività economica rispetto ai competitors (Gas Naturale e GPL) e ridurre l'utilizzo di "materie prime" ed energia. Nel contesto italiano lo studio di una possibile applicazione di questo genere avrebbe l'importante e ulteriore ricaduta di un impiego massiccio di carboni nazionali di basso rango e di biomasse. L'attività è stata sviluppata con test sperimentali, svolti presso ENEA-C.R.Casaccia, su catalizzatori di natura commerciale a base di Nichel su scala ridotta su un reattore monotubolare ed ha visto come principale obiettivo la sperimentazione del processo per un suo successivo upgrade.

Lo scopo dell'attività è stato quello di approfondire e studiare le problematiche legate alla reazione di metanazione individuando le condizioni di processo (ovvero pressione, temperatura e velocità spaziali) più idonee. L'insieme delle informazioni elaborate risultano utili alla progettazione ed alla conduzione di attività sperimentali su scala maggiore.

Al fine di studiare il processo di metanazione è stato allestito un apparato sperimentale operante in pressione costituito da un sistema di adduzione dei gas di reazione che opportunamente miscelati vengono inviati ad un reattore tubolare a letto fisso. L'apparato sperimentale è dotato di un sistema di analisi in continuo dei gas prodotti ed è equipaggiato con diverse termocoppie utili a monitorare l'andamento delle temperature. Manometri permettono la misura della pressione e delle perdite di carico. I valori di temperatura vengono acquisiti in continuo mediante un datalogger, è così possibile monitorare lo sviluppo del processo controllando eventuali incrementi repentini delle temperature che potrebbero danneggiare il reattore e/o il catalizzatore compromettendo le prestazioni del sistema.

E' stata svolta una serie di test sperimentali per valutare le performance di un catalizzatore di natura commerciale a base di Ni supportato su allumina ed individuare le condizioni operative tali da massimizzare la resa in CH_4 . Sono stati eseguiti differenti test variando la pressione operativa (1- 5 bar), la velocità spaziale, il rapporto H_2/CO e la composizione della miscela. I risultati indicano rese fortemente dipendenti dalla pressione di esercizio e dal rapporto H_2/CO . Confermando che per alti contenuti di H_2 nella miscela reagente la reazione di WGS viene sfavorita.

Valori di pressione di 5 bar e temperature nel range di 300-350 °C consentono di ottenere buone rese in metano. A valle dei test sul set up a singolo reattore è stato testato il processo con tre differenti miscele in ingresso a contenuto di metano crescente andando a riprodurre un sistema costituito da tre reattori in serie. Il gas finale ottenuto è caratterizzato da un contenuto in CH_4 oltre l'80 % vol.. La CO_2 si è mantenuta pressoché costante evidenziando che in presenza di CO la reazione di metanazione favorita è quella legata al CO piuttosto che alla CO_2 che si comporta perlopiù da inerte.

Il proseguo delle attività prevede la valutazione dell'influenza del vapore nella miscela reagente su scala ridotta, la valutazione delle rese del processo con miscele contenenti diverse concentrazioni di CO_2 e idrogeno, test sperimentali su altre tipologie di catalizzatori. L'insieme delle informazioni e competenze acquisite saranno trasferite ed utilizzate per effettuare attività sperimentale su componenti ed impianti di scala maggiore equipaggiati da più reattori multi tubolari in serie (impianto Gessyca).

1 Introduzione

La produzione di SNG (Substitute Natural Gas) da carbone presenta il vantaggio di ottenere un gas che immediatamente si può collocare sul mercato della distribuzione verso gli usi finali. Il processo richiede ancora importanti innovazioni e sviluppi in campo tecnico. Il miglioramento dell'efficienza energetica e la minimizzazione dell'impatto ambientale sono due sfide cruciali. L'obiettivo è quello di migliorare la competitività economica rispetto ai competitors (Gas Naturale e GPL) e ridurre l'utilizzo di "materie prime" ed energia. Nel contesto italiano lo studio di una possibile applicazione di questo genere avrebbe l'importante e ulteriore ricaduta di un impiego massiccio di carboni nazionali di basso rango e di biomasse. L'attività si è sviluppata con test sperimentali, svolti presso ENEA-C.R.Casaccia, su catalizzatori di natura commerciale a base di Nichel ed in scala ridotta su un reattore monotubolare ed ha visto come principale obiettivo l'ottimizzazione del processo per un suo successivo upgrade.

Il fine ultimo dell'attività è stato quello di approfondire e studiare le problematiche legate alla reazione di metanazione, nel particolare: le migliori condizioni di processo ovvero pressione e temperatura nonché le velocità spaziali più idonee e la gestione delle temperature. L'insieme delle informazioni saranno quindi elaborate per definire, progettare e svolgere l'attività sperimentali su scala maggiore (facility di prova - impianto GESSYCA).

Al fine di studiare il processo di metanazione si è allestito un apparato sperimentale operante in pressione costituito da un sistema di adduzione dei gas di reazione opportunamente miscelati che vengono inviati ad un reattore tubolare a letto fisso. L'apparato sperimentale è dotato di un sistema di analisi in continuo dei gas prodotti ed equipaggiato di termocoppie per monitorare l'andamento delle temperature sia internamente che all'uscita del reattore. Le temperature vengono acquisite in continuo mediante un datalogger, è così possibile monitorare l'andamento del processo controllando online eventuali incrementi repentini delle temperature che potrebbero danneggiare sia il catalizzatore che il reattore compromettendo le prestazioni del sistema .

2 Il processo di produzione del gas naturale sintetico (SNG)

2.1 La produzione di SNG

Recentemente sono state studiate diversi processi come alternative favorevoli alle tecnologie convenzionali nel campo della conversione energetica del carbone [1]. In questo contesto si inserisce il rinnovato interesse per le tecnologie di conversione del carbone in gas naturale sintetico (SNG) dovuto all'aumento del prezzo del gas naturale. I processi SNG generalmente includono nella configurazione di base dell'impianto una sezione di cattura della CO₂ come un processo strettamente integrato [2], dal momento che la rimozione di parte della CO₂ prodotta è obbligatorio per soddisfare le specifiche richieste per il trasporto in gasdotti per il gas naturale. Molte configurazioni differenti possono essere previste dal punto di vista di rimozione del CO₂. Ad esempio, sono possibili soluzioni tecnologiche per operare la cattura della CO₂ prima della sezione di metanazione, o viceversa a valle di questa sezione utilizzando la CO₂ come volano termico. Il rendimento di un impianto SNG si attesta al momento su valori intorno al 60%. Uno studio del DOE ha riportato efficienze di impianto pari al 60,4% per carbone bituminoso e pari al 59,4% per sub-bituminoso. Uno studio dell'Università del Kentucky calcola l'efficienza di un impianto SNG pari a circa il 60,1% senza la cattura di CO₂ e il 58,9% con la cattura di CO₂ (Gray et al. 2007).

L'utilizzo industriale della reazione di metanazione ha visto da lungo tempo la sua applicazione nei processi di produzione dell'ammoniaca dove è richiesta la purificazione del gas dal suo contenuto in CO.

Altra applicazione è il settore delle celle combustibile di tipo PEM dove è necessario ridurre la concentrazione di CO ai livelli estremamente bassi (<50 ppm) per evitare l'avvelenamento degli elettrodi.

Tra le applicazioni di interesse del processo di metanazione vi è il settore dell'"Energy storage", nello specifico nella tecnologia " power to gas". Va indicato che i sistemi di accumulo energetico sono di recente oggetto di un crescente interesse nel settore elettrico dove le rinnovabili, per definizione poco programmabili, stanno raggiungendo e raggiungeranno percentuali di mercato sempre più alte

In quest'ambito il surplus di energia elettrica caratteristico delle fonti rinnovabili viene utilizzato per produrre H₂ mediante un elettrolizzatore che andando reagire con la CO₂ proveniente dal processo SNG, viene convertito in metano sintetico.

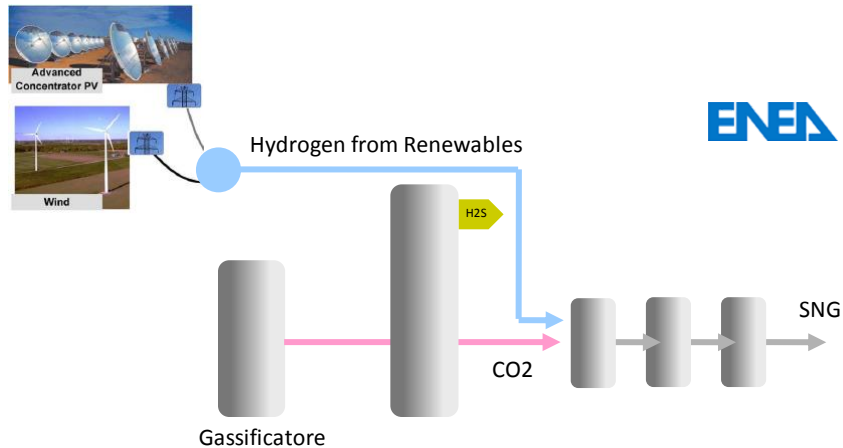


Figura 1: Sistema combinato per la produzione di SNG da Gassificaziobe/H2 da rinnovabili proposto da ENEA

Questo aspetto, in un ottica di integrazione tra le differenti soluzioni che conducano ad un ottimizzazione del sistema energia, è stato recentemente sottolineato dall'IEA nel suo ultimo rapporto [3].

Tra i vantaggi dei processi SNG si possono evidenziare:

- Differenziazione delle fonti energetiche.
- Migliorare la sicurezza energetica.
- Integrazione con le tecnologie CCS.
- Un mercato di utilizzo del metano diffuso (pipeline o locale).
- Applicazione del processo nel power to gas.

2.2 La sintesi del metano

La sintesi del metano avviene secondo le seguenti reazioni:



Le reazioni (1) e (2) sono fortemente esotermiche per questo motivo nella pratica industriale si sviluppano su una serie di reattori tra i quali sono previsti interstadi di raffreddamento o in reattori a letto fluidizzato. La reazione (3) è nota come la reazione water gas shift mentre la (4) è la reazione di dissociazione del CO in CO₂ e nero fumo ed è nota come reazione di Boudouard.

Sia la 3 che la 4 sono reazioni parassite sia per la sottrazione di gas reagente destinato alla formazione di metano nel caso dello shift che per la formazione di nero fumo ovvero di depositi di carbonio sul catalizzatore che nel tempo porta ad una disattivazione dei siti attivi.

La stechiometria suggerisce che il rapporto SR (stoichiometry ratio) sia maggiore di 3.

$$SR = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} \geq 3 \quad (5)$$

Per questo motivo si ha di solito una sezione di condizionamento basata su WGS accoppiata ad una di cattura della CO₂.

La reazione di metanazione è catalizzata in particolare dai composti appartenenti ai metalli di transizione, tra cui Ni, Ru, Rh, Pt e Fe. Alcuni dei metalli nobili, come Ru e Rh, sono molto selettivi al metano a temperature relativamente basse [4], tuttavia sono troppo costosi per essere utilizzati nella produzione di SNG su larga scala [5]. Pertanto, il nichel viene da tempo individuato come il miglior compromesso tra costo ed efficienza per il processo di metanazione.

In letteratura, numerosi studi sono stati effettuati per indagare la cinetica di metanazione del CO con catalizzatori a base di nichel e molti sono i modelli cinetici reperibili, la maggioranza di questi si basa per lo più sulla teoria dell'adsorbimento di Langmuir-Hinshelwood [6].

Generalmente le caratteristiche richieste ai produttori di catalizzatori che sintetizzano materiali sono:

- Alta reattività
- Resistenza strutturale
- Resistenza all'abrasione
- Resistenza all'avvelenamento
- Resistenza all'invecchiamento
- Rigenerabilità
- Capacità di disperdere il calore

Le concentrazioni di CO nei processi SNG sono maggiori rispetto agli impianti dove è necessario la rimozione di piccole quantità di CO, dell'ordine dell'1 % (es. nella produzione dell'ammoniaca), questo determina repentini incrementi della temperatura. La diluizione della fase attiva del catalizzatore nella fase di supporto è quindi necessaria per diminuire gli effetti termici

2.3 Principali processi e tecnologie

Generalmente le differenti sezioni impiantistiche (come indicato in Figura 2) possono essere riassunte in [7]: gassificazione, pulizia ed eventuale rimozione della CO₂, sezione di WGS per aggiustare il rapporto SR, metanazione, raffinazione finale con eventuale rimozione della CO₂.

Nei processi di metanazione la principale problematica è legata al raffreddamento delle correnti che possono raggiungere temperature molto elevate a causa della forte esotermicità delle reazioni coinvolte.

Sono stati sviluppati molti processi e diversi tipi di reattori con differenti modalità di gestione degli effetti termici. Le principali tipologie di reattori utilizzati sono i letti fissi e i letti fluidi.

Nei reattori a letto fisso di tipo adiabatico la temperatura si controlla mediante dei raffreddamenti intermedi e attraverso dei ricicli interni.

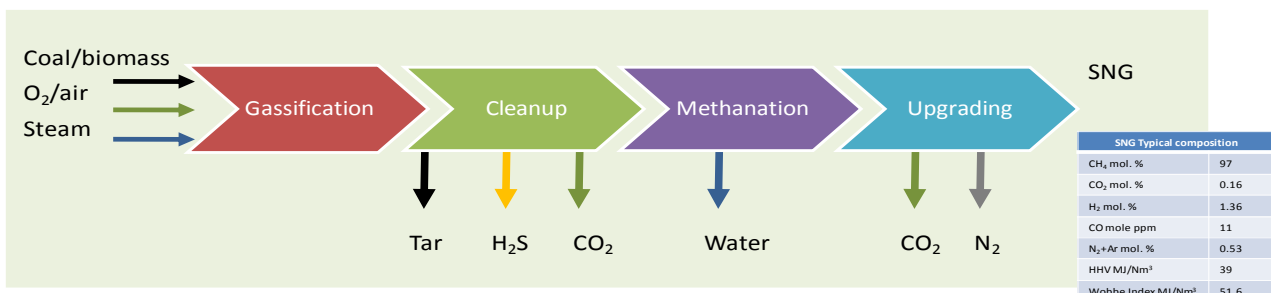


Figura 2: Schema di un impianto di produzione di Syntetic Natural Gas

Differenti impianti pilota di produzione di gas sintetico sono stati costruiti e solo un impianto di taglia industriale è attualmente in esercizio. Si tratta dell'impianto Great Plains Synfuels Plant (GPSP) in Beulah, North Dakota (USA) in esercizio da più di venti anni. L'impianto presenta più linee di conversione e converte

lignite in molteplici prodotti ad alto valore di mercato. Il principale prodotto è gas naturale sintetico (1.53 miliardi Nm³/anno). Altri prodotti includono CO₂, ammoniaca, solfato di ammonio, nafta, fenoli e altri chemicals. L'impianto è costituito da un'unità di gassificazione con 14 gassificatori del tipo Lurgi dry bottom Mark IV, il consumo annuale di carbone è circa 6 milioni tonnellate/anno. Nel 2000 si è aggiunta una linea di trasporto della CO₂ destinata ad un utilizzo per recupero del petrolio con la tecnologia EOR.

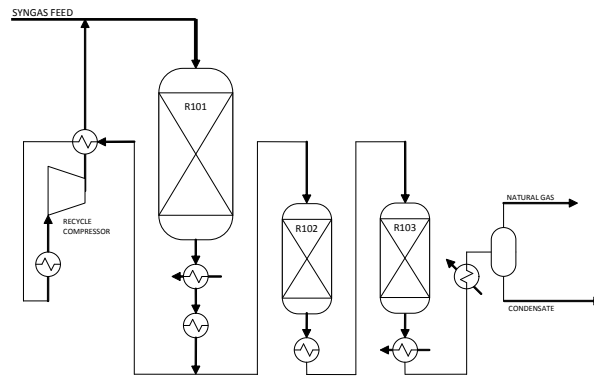


Figura 3: Schema del processo TREMP (Kopyscinski et al., 2010)

Relativamente ai letti fissi i processi sviluppati nel tempo si possono così riassumere: Lurgi, Tremp™, Conoco/BGC, HICOM, Linde, RMP and ICI/Koppers [8].

La tecnologia TREMP è basata su catalizzatori in grado di operare a temperature elevate fino a valori di 700°C [9]. Il processo recupera il calore di reazione generando vapore ad alta pressione (100 bar-540°C). Uno schema semplificato dell'impianto è illustrato in Figura 3 dove il syngas purificato e con il rapporto stechiometrico idoneo alla reazione di metanazione viene alimentato a tre reattori in serie a letto fisso adiabatici. Lo schema prevede il ricircolo del gas non reagito che agisce da volano termico.

Infine recentemente si è sviluppato il processo VESTA nel quale la rimozione della CO₂ avviene a valle della sezione di produzione dell'SNG (Figura 4). In questo modo si utilizza il contenuto di CO₂ nel gas alimentato ai metanatori come volano termico nei reattori.

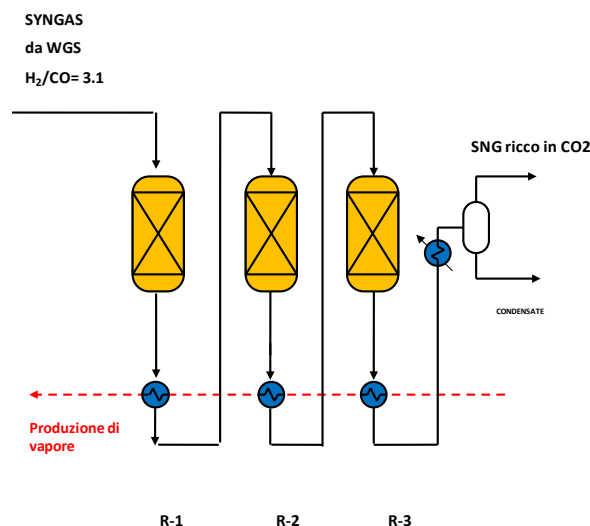


Figura 4: Schema del processo VESTA

I reattori a letto fluidizzato sono caratterizzati dalla dispersione del catalizzatore all'interno della massa gassosa contenuta dal reattore che provoca un profilo quasi omogeneo della temperatura, quindi un miglior controllo.

In questi reattori le operazioni di rimozione, di ricarica o di riciclo del catalizzatore sono facilitate ma si ha lo svantaggio di una maggiore perdita per trascinamento di catalizzatore. Il processo di metanazione Comflux utilizza i reattori a letto fluidizzato. I reattori a letto fluido sono idonee per tagli grandi e per reazioni fortemente esotermiche. Le condizioni isoterme che si generano all'interno del reattore, dove il mezzo fluidizzante opera da volano termico, permettono un controllo della temperatura durante l'esercizio più semplice.

Come sottolineato al paragrafo precedente, va indicato che i principali aspetti di ricerca ed innovazione nel processo di metanazione si individuano nella sintesi e produzione di catalizzatori sempre più efficienti e meno costosi, nella progettazione e realizzare di reattori in grado di asportare il calore di reazione e più in generale negli schemi di processo e nell'integrazione di sistema. Generalmente si tende poi ad operare a pressione elevate in quanto incrementando la pressione è favorita la resa in metano anche se si produce una maggiore quantità di calore. Temperature e pressioni tipiche sono dell'ordine di 230-300°C e 20-40 bar.

3 Attività sperimentale

I test sperimentali sono stati effettuati utilizzando catalizzatori di natura commerciale a base di nichel e hanno visto come principale obiettivo lo studio del processo al fine di individuare le condizioni operative ottimali in termini di resa in CH₄. Sono stati quindi indagati i principali parametri caratteristici della reazione di metanazione ovvero: pressione, temperatura, rapporto H₂/CO, miscela di reagenti e GHSV.

3.1 Set up sperimentale

Il processo di metanazione su catalizzatori a base di nichel in differenti condizioni operative è stato testato presso un set up sperimentale opportunamente progettato e realizzato equipaggiato con sensoristica e strumentazione in grado di monitorare il processo in tutte le sue fasi ed acquisire in continuo i dati più rilevanti. Il sistema allestito è in grado di lavorare dalla pressione atmosferica a 5 bar.

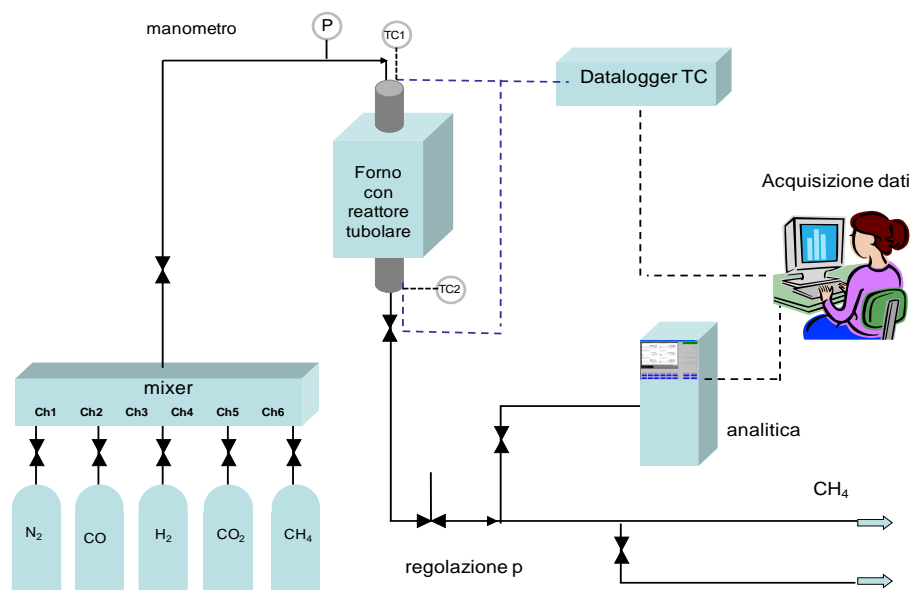


Figura 5: Il lay out dell'impianto

Il lay out dell'impianto è schematizzato in Figura 5

I gas reagenti vengono alimentati al reattore attraverso un miscelatore (figura XX) che permette agendo sulle portate di inviare miscele in composizioni variabile. Si sono quindi testate differenti miscele di reagenti con composizioni H₂/CO da valori sottostechiometrici a valori stechiometrici.



Figura 6: Forno di alloggiamento del reattore e reattori multi tubolari in serie

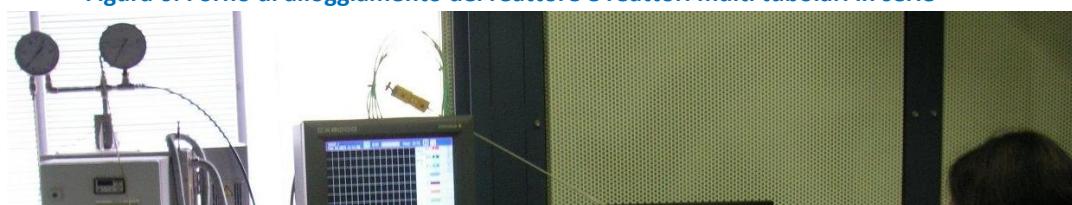


Figura 7: Datalogger per la misura delle temperature, miscelatore e analisi dei dati durante un test

L'attività sperimentale ha visto una prima fase di progettazione ed allestimento del set up preso cui condurre le prove. Ci si è quindi serviti di un simulatore di natura commerciale ad ausilio della progettazione del reattore. Il reattore tubolare è del tipo a letto fisso adiabatico.

Questa tipologia di reattori risulta la più idonea, su scala medio piccola, per realizzare processi dove è necessario smaltire il calore di reazione.

Il reattore è alloggiato in un forno elettrico che permette di effettuare la fase di start up iniziale portando il sistema reagente alla temperatura di 250°C-350°C in modo da favorire l'innesco delle reazioni catalitica.

Il forno tubolare, di fornitura Nabertherm (Figura 6), è equipaggiato con un sistema automatico di controllo delle temperature che permette di realizzare programmi che effettuino rampe di temperatura ed isoterme, inoltre attraverso la visione su pannello dei valori misurati da due termocoppie posizionate esternamente al forno tubolare è possibile seguire il valore della temperatura impostato nella prova sperimentale.

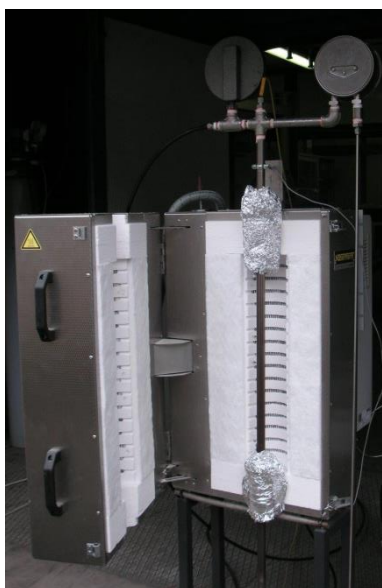


Figura 8: Alloggiamento del reattore nel forno e manometri di misura della pressione e delle perdite di carico durante un test a 5 bar

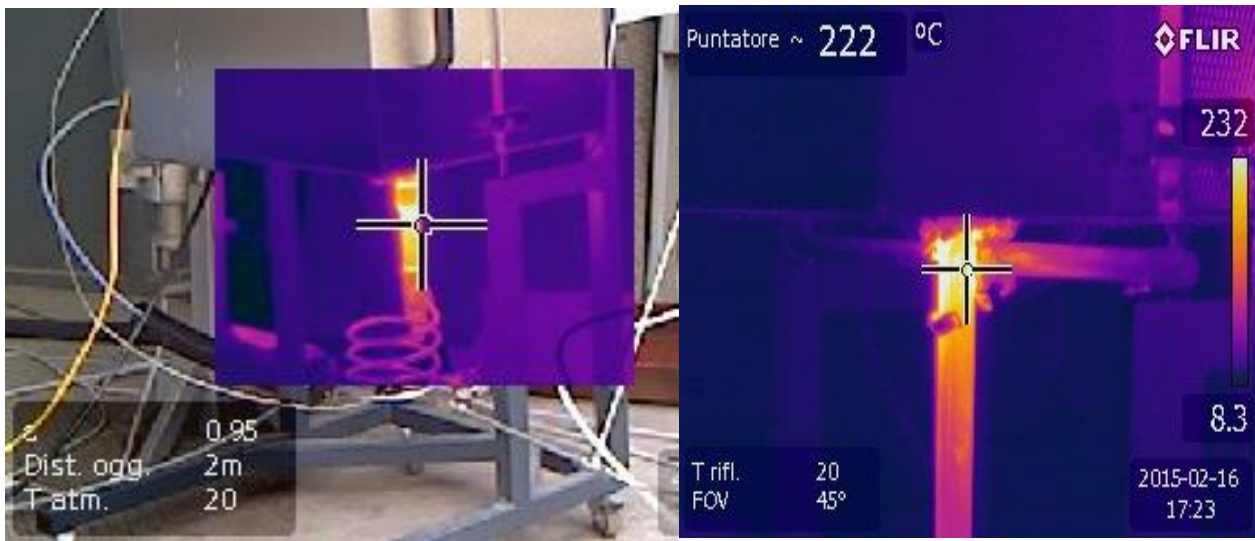


Figura 9. Reattore di metanazione ed utilizzo della termo camera per monitorare il processo

Infine il reattore è stato equipaggiato con due termocoppie di tipo K posizionate sopra il letto di catalizzatore e all'uscita del reattore. Le termocoppie collegate ad un datalogger permettono la conoscenza istantanea dell'andamento del processo fornendo informazioni utili al suo controllo (Figura 7).

Va indicato che data la forte esotermicità della reazione di metanazione un'accurata conoscenza del profilo termico interno al reattore permette sia di evitare sovratemperature interne sia di interpretare i dati sperimentali e correlarli con leggi di tipo cinetico.

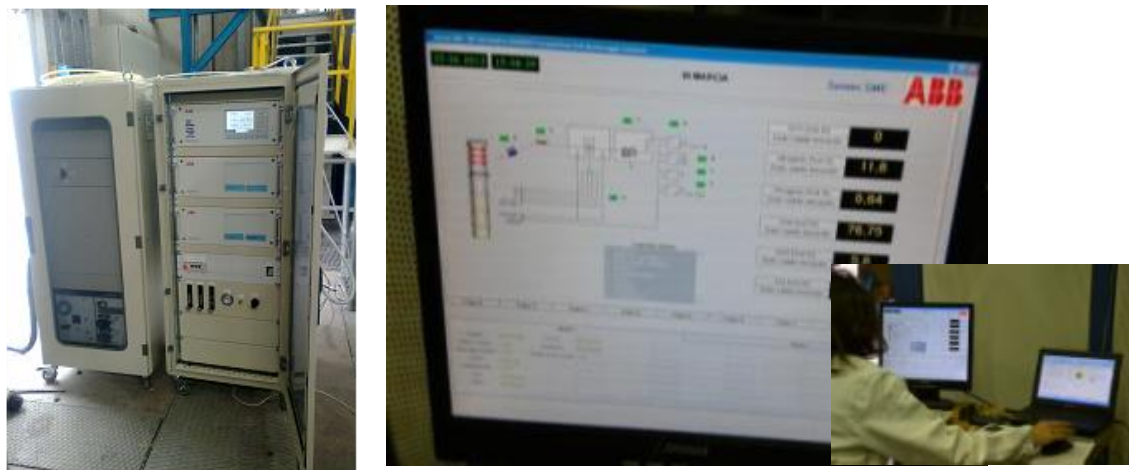


Figura 10: Sistema di acquisizione della composizione del gas

A tal fine il processo è stato monitorato con l'ausilio di una termocamera, che ha permesso di controllare l'andamento nel tempo del processo e le variazioni termiche ad esso associato (Figura 9).

A corredo del sistema con l'obiettivo di descrivere in tutte le sue variabili il processo quali pressione, temperature, flussi e composizione si è equipaggiato il set up sperimentale di un manometro che fornisce il valore della pressione di esercizio scelta per i differenti test (Figura 8).

Il gas prodotto dalla reazione previa separazione dell'acqua di condensa viene inviato all'analitica per misurare attraverso l'andamento nel tempo dei composti prodotti l'andamento del processo. L'analitica è


composta da un sistema modulare che preleva il campione di gas e lo invia previo raffreddamento ed eliminazione della parte condensata ad un sistema costituito da più moduli in grado di rilevare in continuo i seguenti composti: CO, CO₂, CH₄, H₂, O₂, H₂S. La Figura 10 riporta il visore e il sistema di acquisizione modulare della composizione del syngas

3.2 Risultati dei test sperimentali di metanazione

Una serie di test sperimentali sono stati svolti per valutare le performance del catalizzatore analizzato ed individuare le condizioni operative ottimali al fine di ottimizzare la resa in CH₄.

L'attività sperimentale si è condotta testando catalizzatori commerciali a base di Ni supportato su allumina le cui principali caratteristiche sono indicate in tabella 1.

Tabella 1: Caratteristiche chimico fisiche del catalizzatore adottato

Composizione	Ni 25% wt Al ₂ O ₃	
Granulometria	3-6 mm sfere	
Densità di bulk	1040 kg/m ³	

Generalmente l'interesse dell'attività scientifica sperimentale su questo tipo di catalizzatori si concentra sul controllo delle temperatura, sulla selettività nei confronti della metanazione del CO e sulla definizione delle cinetiche più idonee a descrivere il processo.

Sono stati caricati nel reattore 20 g di catalizzatore mescolati con 20 g di sferette di vetro con la medesima distribuzione granulometrica, la diluizione ha consentito durante la fase sperimentale di controllare in modo più appropriato la dissipazione del calore ed evitare gli hot spot. Il letto di catalizzatore è stato alloggiato tra due letti di materiale inerte al fine di favorire una distribuzione d uniforme dei gas reagenti.

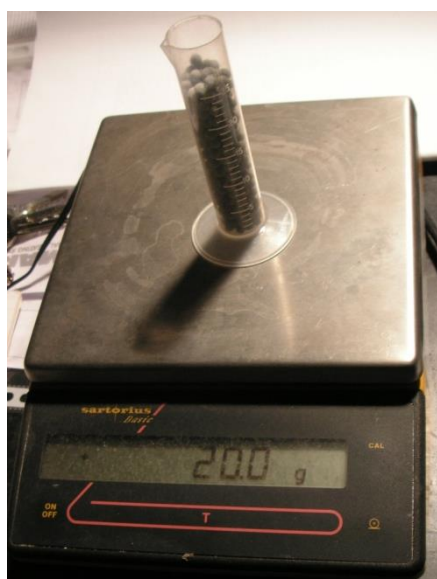


Figura 11: Foto di preparazione di un campione di catalizzatore e controllo dell'alloggiamento del reattore

La procedura di avviamento della marcia si è strutturata in più fasi. La prima fase è quella di start-up, che porta il sistema alle condizioni di esercizio in modo graduale, flussando in atmosfera di azoto il reattore che viene riscaldato dalla temperatura ambiente a quella di esercizio di 300°C.

Nella seconda fase si opera la riduzione del catalizzatore mantenendo la temperatura costante al valore raggiunto si invia un flusso di H₂ per 2 h. Si procede quindi alla pressurizzazione dell'impianto fino al valore di pressione desiderato.

Terminata la fase di avviamento e portato l'impianto in condizioni di marcia si inizia ad inviare la miscela reagente.

Sono stati eseguiti differenti test variando la pressione operativa (1- 5 bar), la velocità spaziale e la composizione della miscela. La velocità spaziale è stata fatta variare nel range di 4000 h⁻¹-6000 h⁻¹, ossia portate alimentate dell'ordine di 0,25-0,32 Nm³/h.

Dove:

$$GHSV (h^{-1}) = \frac{\text{Portata volumetrica ingresso in condizioni standard (Nm}^3/h)}{\text{Volume catalizzatore (m}^3)} \quad (5)$$

Terminata la fase sperimentale si riduce nuovamente il catalizzatore quindi si raffredda in atmosfera di azoto. Si riportano di seguito i risultati dei test sperimentali condotti.

I test sperimentali sono stati svolti operando in un range di temperature tra 300-600 °C; al fine di evitare la formazione dei composti carbonili e la sinterizzazione del catalizzatore. Difatti i catalizzatori a base di nichel a contatto con il CO al di sotto dei 300 °C tendono a formare composti legati secondo la seguente reazione:



3.2.1 Test con differenti valori della pressione

Al fine di verificare come il processo di metanazione venisse influenzato dalla pressione, il reattore è stato alimentato mantenendo costanti velocità spaziale (5000 h⁻¹) e miscela reagente in ingresso (50 % H₂, 10 % CO, 40 % N₂) ed incrementando la pressione operativa da 1 bar a 5 bar.

I risultati riportati nel grafico illustrato in Figura 12 indicano un incremento del contenuto di CH₄ e della conversione del CO (X_{CO}) all'aumentare della pressione, poiché la reazione risulta termodinamicamente favorita dalle alte pressioni.

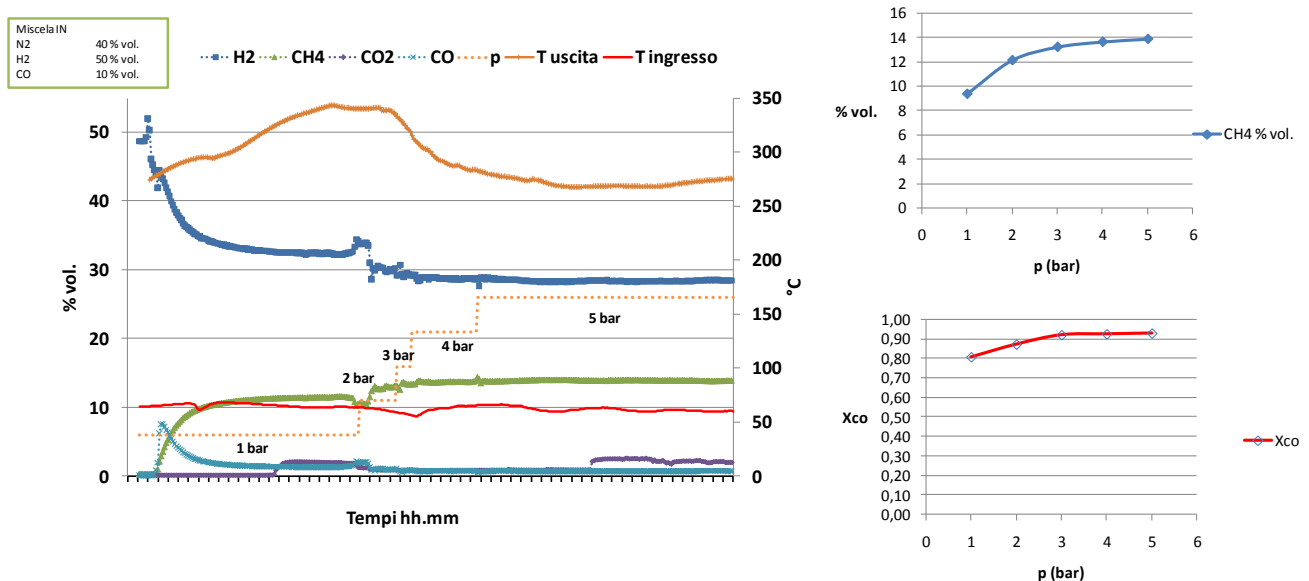
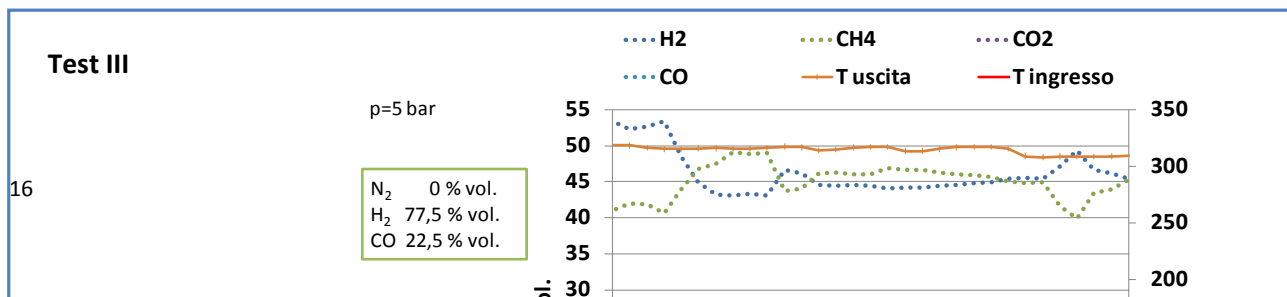
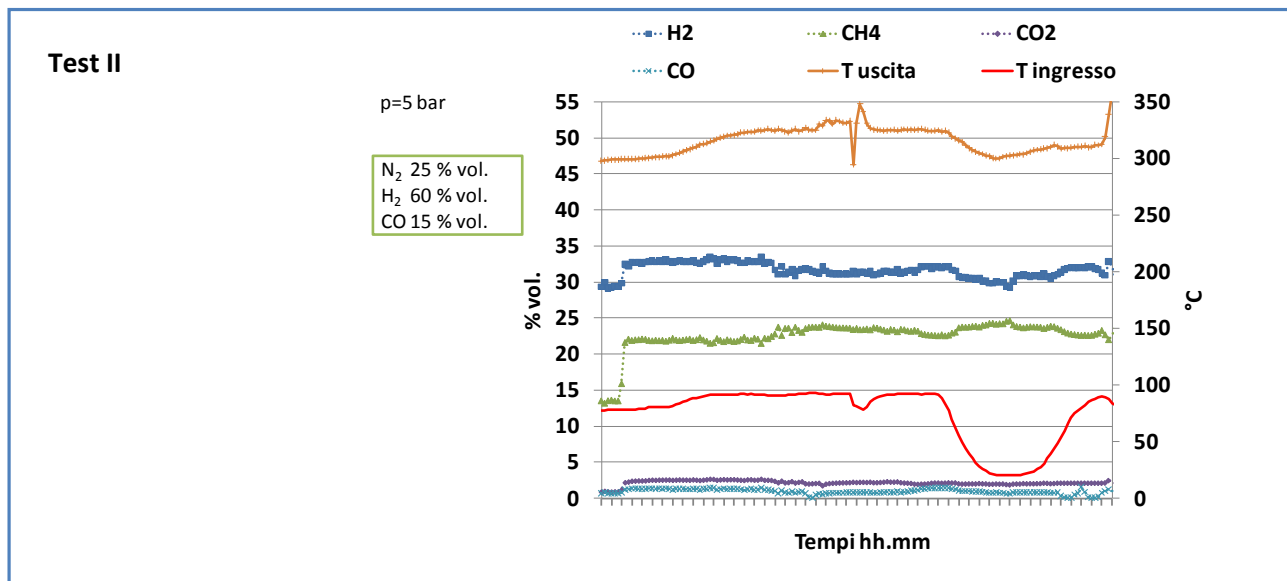
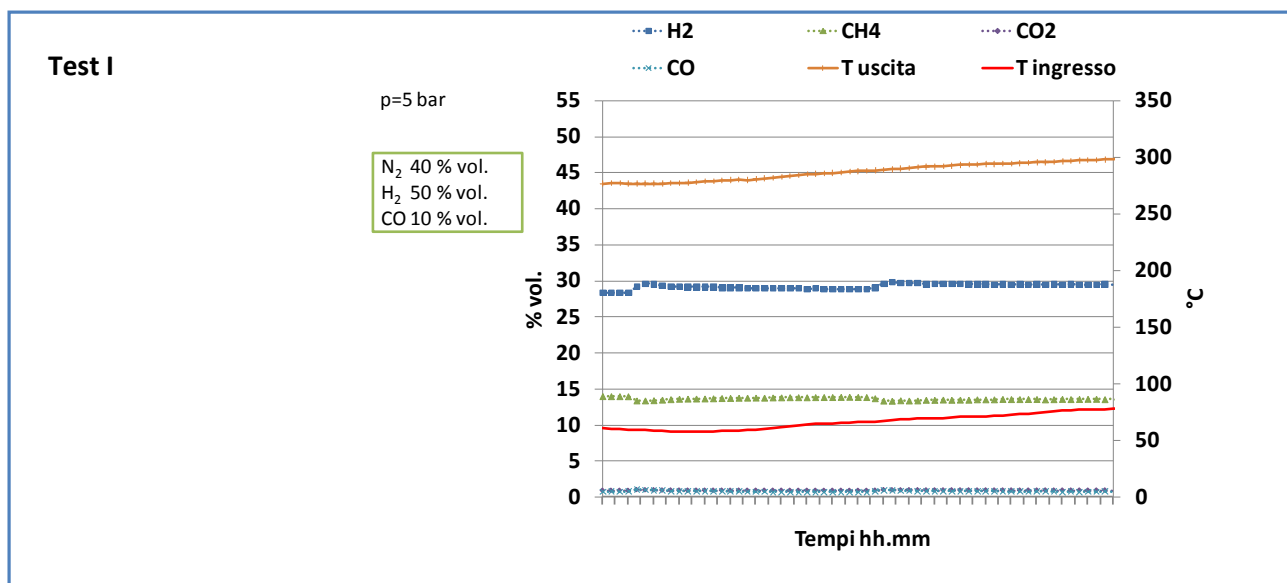


Figura 12: Andamento della composizione dei prodotti in funzione della pressione

3.2.2 Test con differenti valori del rapporto stechiometrico H₂/CO

La valutazione dell'influenza del rapporto H₂/CO sulla resa della reazione è stata investigata variando le miscele alimentate al reattore. La Figura 13 riporta i risultati in termini di composizione della miscela prodotta. I test sono stati condotti a 5 bar, con una GHSV di 4000 h⁻¹ e cinque differenti miscele reagenti sono state utilizzate, indicate nella figura con i rettangoli verdi.

I test hanno visto l'utilizzo di miscele di H₂ e CO, diluiti in azoto per i primi due casi al fine di studiare gli effetti termici legati alla reazione ed evitare repentini innalzamenti di temperatura. Successivamente si sono testate miscele composte dai soli reagenti con rapporti H₂/CO decrescenti. Il contenuto di CO₂ nei prodotti indica che la reazione concorrenziale del WGS, catalizzata anche essa da catalizzatori a base di nichel, avviene parallelamente alla reazione di metanazione sottraendo parte del CO destinato alla produzione di metano.



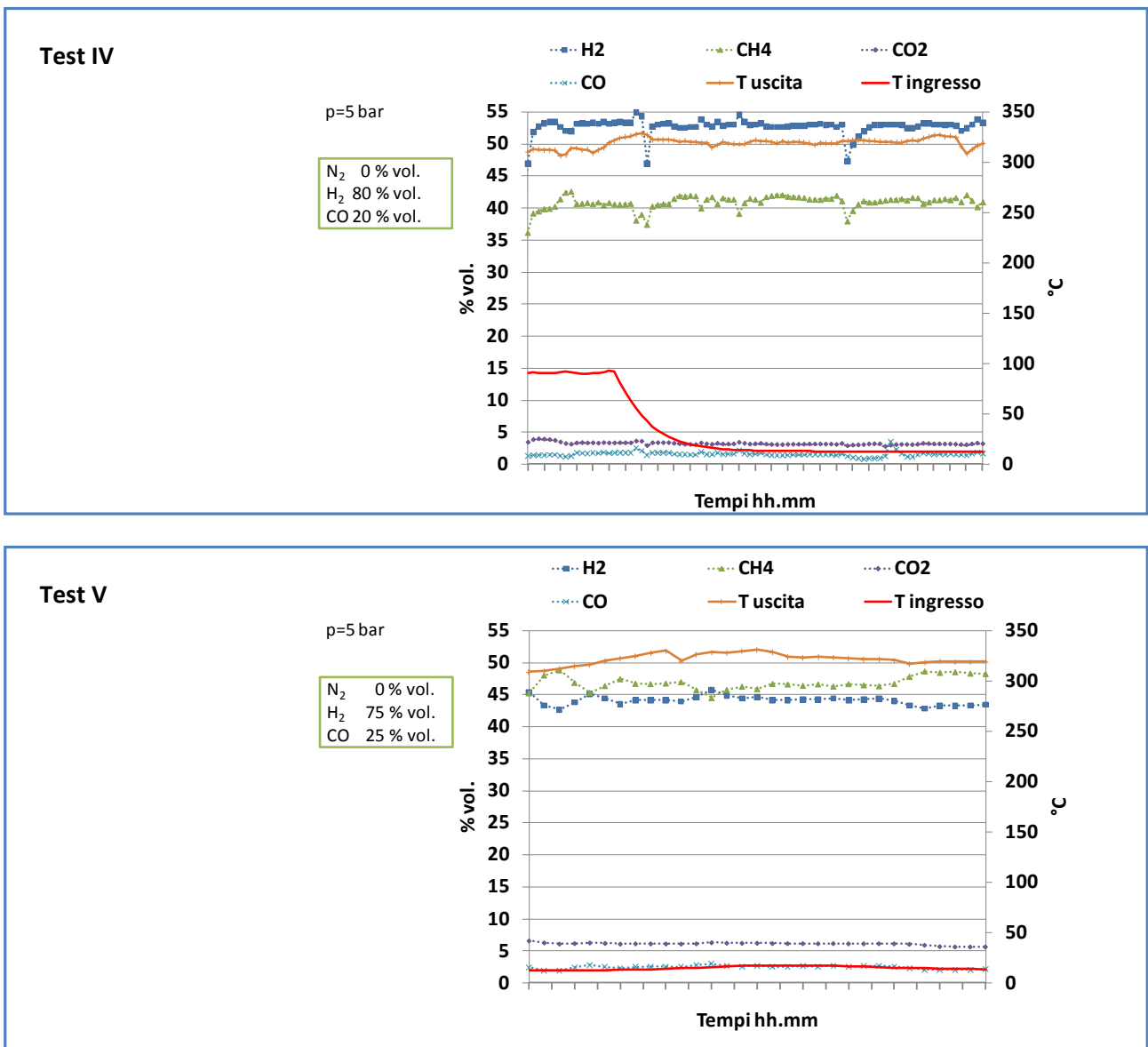


Figura 13: Andamento della composizione dei prodotti per differenti miscele in ingresso al reattore a 5 bar

I risultati, riportati in Figura 14, indicano in linea con quanto riscontrato in letteratura [10] che più alti valori di H₂/CO conducono ad una resa in CH₄ maggiore; dove la resa in CH₄ è stata calcolata nel seguente modo.

$$resa\ CH_4 = \frac{\% vol. CH_4\ sperimentale}{\% vol. CH_4\ equilibrio\ termodinamico} \quad (7)$$

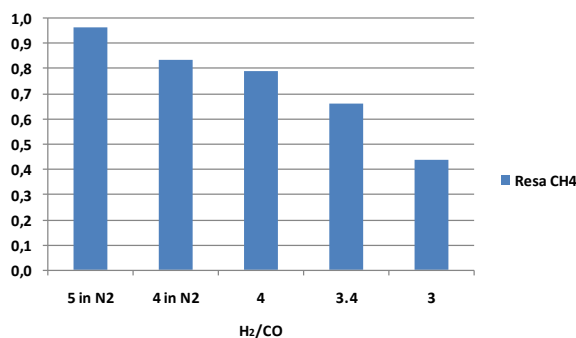


Figura 14: Resa in metano in funzione del rapporto H₂/CO in miscele con o senza N₂

Tale andamento conferma che per valori crescenti del rapporto H₂/CO la reazione di metanazione risulta favorita rispetto alla WGS.

3.2.3 Test con differenti miscele in ingresso

Come descritto al paragrafo 1.2, nella pratica industriale per ottenere rese finali elevate in metano il processo di metanazione si sviluppa su più reattori a letto fisso adiabatici, suddivisi da interstadi di raffreddamento così da operare in ciascun reattore con temperature non troppo elevate; alte temperature infatti sfavoriscono termodinamicamente le reazioni e preservano il catalizzatore da una repentina disattivazione.

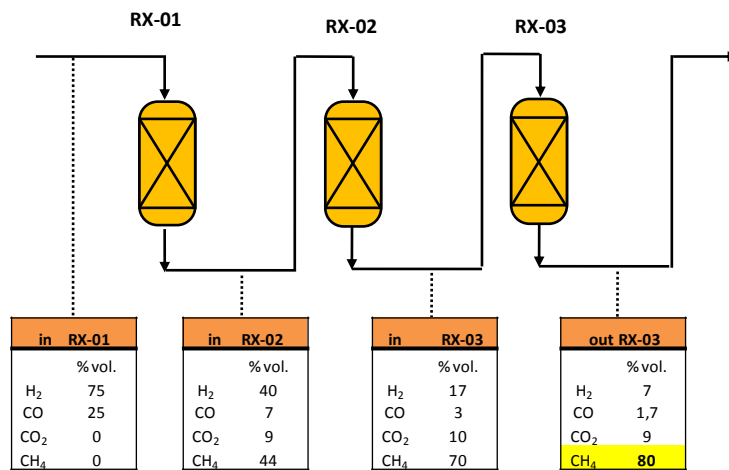


Figura 15: Schema e risultati del processo che si è riprodotto con i test sperimentali

Si sono quindi svolti una serie di test finalizzati ad emulare il comportamento di ciascuno dei reattori collegati in serie come indicato nella Figura 15. I test sperimentali sono stati svolti alla pressione di 5 bar. Si è quindi alimentato il set up sperimentale con una miscela composta da 25 % di CO e 75 % di H₂ (emulando il reattore RX-01) per poi procedere ad un secondo test alimentando il reattore con una miscela composta dai gas ottenuti nel test precedente, andando quindi ad emulare il reattore RX-02 e seguendo il medesimo procedimento si è emulato il reattore RX-03.

La Figura 16 riporta i risultati dei test indicando l'andamento nel tempo dei prodotti ottenuti. La figura precedente mostra uno schema del processo analizzato ed emulato in laboratorio. La percentuale in volume di metano ottenuta è passata da 44 % vol. all'uscita del primo reattore al 70 % vol. a valle del secondo

reattore. La CO₂ si è mantenuta pressoché costante evidenziando che in presenza di CO la reazione di metanazione favorita è quella legata al CO piuttosto che alla CO₂ che si comporta perlopiù da inerte [6-11].

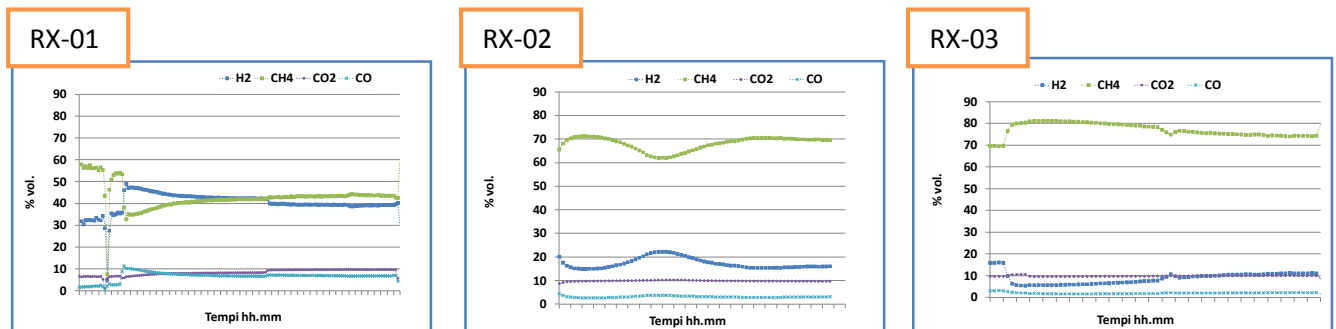


Figura 17: Composizioni dei tre test eseguiti con differenti miscele in ingresso emulando tre reattori in serie

I risultati indicano un contenuto finale in metano dopo tre stadi dell' 80 % vol.

Va indicato che il monitoraggio della temperatura ha evidenziato un incremento termico nel primo test per poi diminuire nei test successivi relativi a miscele più diluite in H₂ e CO. Questo indica che il primo reattore è il componente maggiormente stressato dal punto di vista termico.

4 Conclusioni

La produzione di SNG (Substitute Natural Gas) da carbone presenta il vantaggio di ottenere un gas che immediatamente si può collocare sul mercato della distribuzione verso gli usi finali. Il processo richiede ancora importanti innovazioni e sviluppi in campo tecnico. Il miglioramento dell'efficienza energetica e la minimizzazione dell'impatto ambientale sono due sfide cruciali. L'obiettivo è quello di migliorare la competitività economica rispetto ai competitors (Gas Naturale e GPL) e ridurre l'utilizzo di "materie prime" ed energia. Nel contesto italiano lo studio di una possibile applicazione di questo genere avrebbe l'importante e ulteriore ricaduta di un impiego massiccio di carboni nazionali di basso rango e di biomasse. L'attività è stata sviluppata con test sperimentali, svolti presso ENEA-C.R.Casaccia, su catalizzatori di natura commerciale a base di Nichel su scala ridotta su un reattore monotubolare ed ha visto come principale obiettivo la sperimentazione del processo per un suo successivo upgrade.

Lo scopo dell'attività è stato quello di approfondire e studiare le problematiche legate alla reazione di metanazione individuando le condizioni di processo (ovvero pressione, temperatura e velocità spaziali) più idonee. L'insieme delle informazioni elaborate risultano utili alla progettazione ed alla conduzione di attività sperimentali su scala maggiore.

Al fine di studiare il processo di metanazione è stato allestito un apparato sperimentale operante in pressione costituito da un sistema di adduzione dei gas di reazione che opportunamente miscelati vengono inviati ad un reattore tubolare a letto fisso. L'apparato sperimentale è dotato di un sistema di analisi in continuo dei gas prodotti ed è equipaggiato con diverse termocoppie utili a monitorare l'andamento delle temperature. Manometri permettono la misura della pressione e delle perdite di carico. I valori di temperatura vengono acquisiti in continuo mediante un datalogger, è così possibile monitorare lo sviluppo del processo controllando eventuali incrementi repentini delle temperature che potrebbero danneggiare il reattore e/o il catalizzatore compromettendo le prestazioni del sistema.

E' stata svolta una serie di test sperimentali per valutare le performance di un catalizzatore di natura commerciale a base di Ni supportato su allumina ed individuare le condizioni operative tali da massimizzare la resa in CH₄. Sono stati eseguiti differenti test variando la pressione operativa (1- 5 bar), la velocità spaziale, il rapporto H₂/CO e la composizione della miscela. I risultati indicano rese fortemente dipendenti dalla pressione di esercizio e dal rapporto H₂/CO. Confermando che per alti contenuti di H₂ nella miscela reagente la reazione di WGS viene sfavorita.

Valori di pressione di 5 bar e temperature nel range di 300-350 °C consentono di ottenere buone rese in metano. A valle dei test sul set up a singolo reattore è stato testato il processo con tre differenti miscele in ingresso a contenuto di metano crescente andando a riprodurre un sistema costituito da tre reattori in serie. Il gas finale ottenuto è caratterizzato da un contenuto in CH₄ oltre l'80 % vol.. La CO₂ si è mantenuta pressoché costante evidenziando che in presenza di CO la reazione di metanazione favorita è quella legata al CO piuttosto che alla CO₂ che si comporta perlopiù da inerte.

Il proseguo delle attività prevede la valutazione dell'influenza del vapore nella miscela reagente su scala ridotta, la valutazione delle rese del processo con miscele contenenti diverse concentrazioni di CO₂ e idrogeno, test sperimentali su altre tipologie di catalizzatori. L'insieme delle informazioni e competenze acquisite saranno trasferite ed utilizzate per effettuare attività sperimentale su componenti ed impianti di scala maggiore equipaggiati da più reattori multi tubolari in serie (impianto Gessyca).

5 Riferimenti bibliografici

1. Kopyscinski, J., et al 2010, "Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009" *Fuel* 89, 1763-1783
2. C. Bassano, P. Deiana, N. Verdone "Modeling and economic evaluation of carbon capture and storage technologies integrated into sng plants" 7th IEA International Conference on Clean Coal Technologies (CCT2015) 17–21 May 2015 Krakow, Poland
3. J. F. Gagné "Energy Technology Perspectives 2014: Harnessing Electricity's Potential" Report IEA
4. Kimura M, Miyao T, Komori S, Chen A, Higashiyama K, Yamashita H, et al. "Selective methanation of CO in hydrogen-rich gases involving large amounts of CO₂ over Ru-modified Ni–Al mixed oxide catalysts" *Appl Catal A* 2010;379:182–7.
5. Yokota O, Tanaka T, Hou Z, Yashima T. Hexaaluminate "Catalysts of the novel process of syngas production through catalytic oxidation and Steam-CO₂ reforming of methane" In: Sang-Eon Park J-SC, Kyu-Wan L, editors. *Stud Surf Sci Catal. Elsevier*; 2004. p. 141–4.
6. Kopyscinski J, Schildhauer TJ, Vogel F, Biollaz SMA, Wokaun A. "Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation" *J Catal* 2010;271:262–79.
7. C. Bassano, P. Deiana, L. Pacetti, N. Verdone "Integration of SNG plants with Carbon Capture and Storage Technologies modeling" *Fuel* 161 (2015) 355–363; Elsevier 2015
8. M. Sudiro, A. Bertuccio, "Synthetic Natural Gas (SNG) from Coal and Biomass: a Survey of Existing Process Technologies, Open Issues and Perspectives" Chap. 5. *Gas natural* ISBN 978- 953-307-112-1, (Sciyo 2010)
9. H. Topsoe, "From solid fuels to substitute natural gas (SNG) using TREMP" Technical report, 2008, <http://www.topsoe.com>
10. Jie Zhang , Nouria Fatah , Sandra Capela , Yilmaz Kara , Olivier Guerrini , Andrei Y. Khodakov "Kinetic investigation of carbon monoxide hydrogenation under realistic conditions of methanation of biomass derived syngas" *Fuel* 111 (2013) 845–854
11. Seglin L, Geosits R, Franko BR, Gruber G. "Survey of methanation chemistry and processes. In: *Methanation of synthesis gas*" American chemical society; 1975. p. 1–30.

6 Abbreviazioni ed acronimi

CCS	Carbon Capture Storage
EOR	Enhanced oil recovery
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
SNG	Substitute Natural Gas

SR	Stoichiometry Ratio
TC	Termocoppie
WGS	Water Gas Shift