



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 CO₂

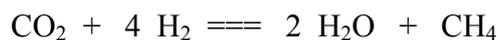
Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

Introduzione

Le principali tecnologie per la cattura della CO₂ 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 CO₂ è indispensabile per la salvaguardia dell'equilibrio ambientale. Parallelamente alla cattura della CO₂, si sono sviluppate le tecnologie per il suo sequestro definitivo in siti geologicamente stabili. Il sequestro geologico della CO₂ è attualmente l'unico rimedio allo stoccaggio delle enormi quantità di gas in gioco.

Da qualche tempo, ed in varie parti del mondo⁽¹⁻³⁾, sta crescendo l'interesse attorno alla possibilità di trattare la CO₂ in ambiente riducente per convertirla in metanolo o in metano.

Nonostante la grande stabilità termodinamica della CO₂, 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 CO₂ 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 H₂ e CO₂, 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.

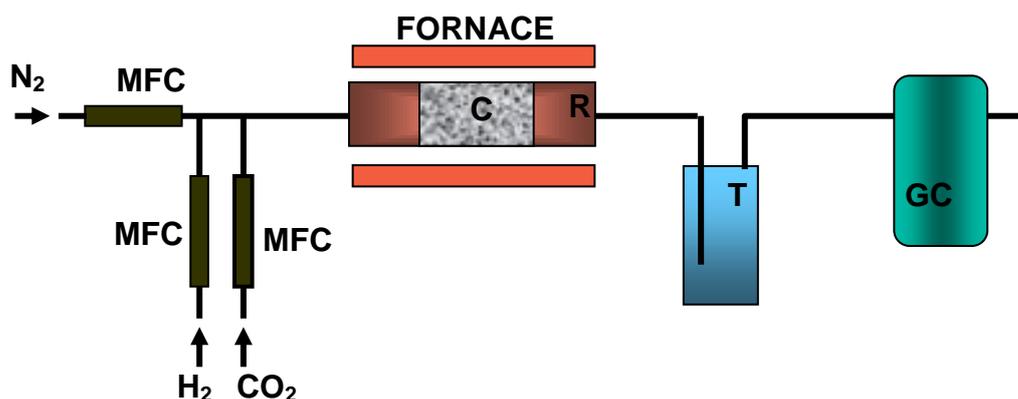


Figura 1

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 ₂ (sccm)	7 - 300
Flusso H ₂ (sccm)	21 - 1000
Rapporto CO ₂ /H ₂	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 N₂, 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 CH₄ e della CO₂. 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 CO₂/CH₄ 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 CO₂ in CH₄;

n_{CH₄} è il numero di moli di metano prodotte;

χ_{CH₄} è la frazione molare di CH₄ nel gas in ingresso al gascromatografo;

Φ[°] è il flusso totale di H₂ e CO₂ in ingresso, espresso in moli/min;

n[°]_{CO₂} è il flusso iniziale di CO₂, espresso in moli/min.

Quando non è stato possibile misurare **χ_{CH₄}** direttamente per gascromatografia, si è misurata l'acqua prodotta nella reazione e si è calcolato **n_{CH₄}** = **n_{H₂O}** / 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 ΔH e ΔG con la temperatura sono riportate nella figura 2 seguente.

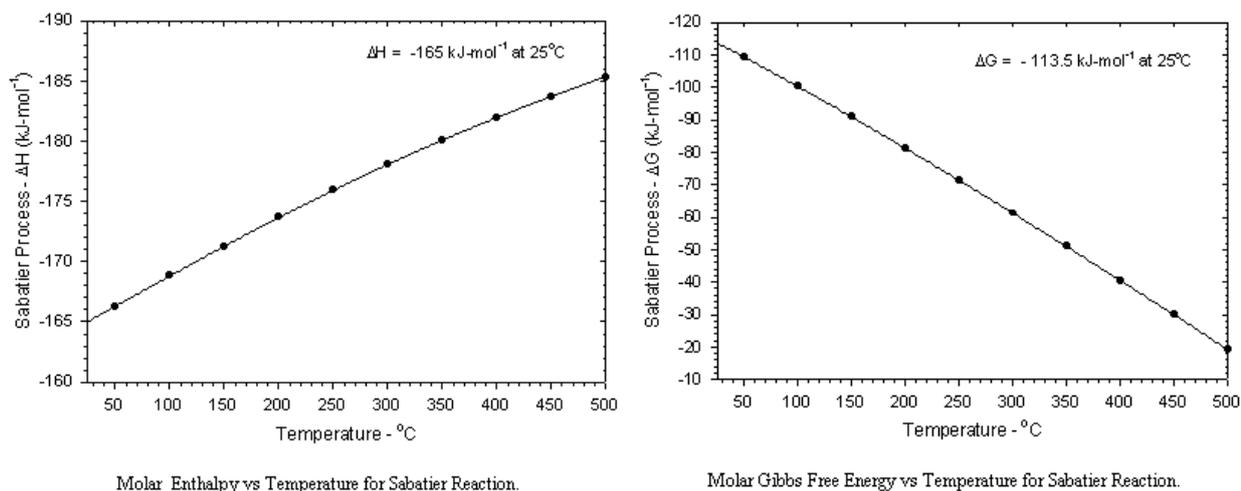


Figura 2

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.

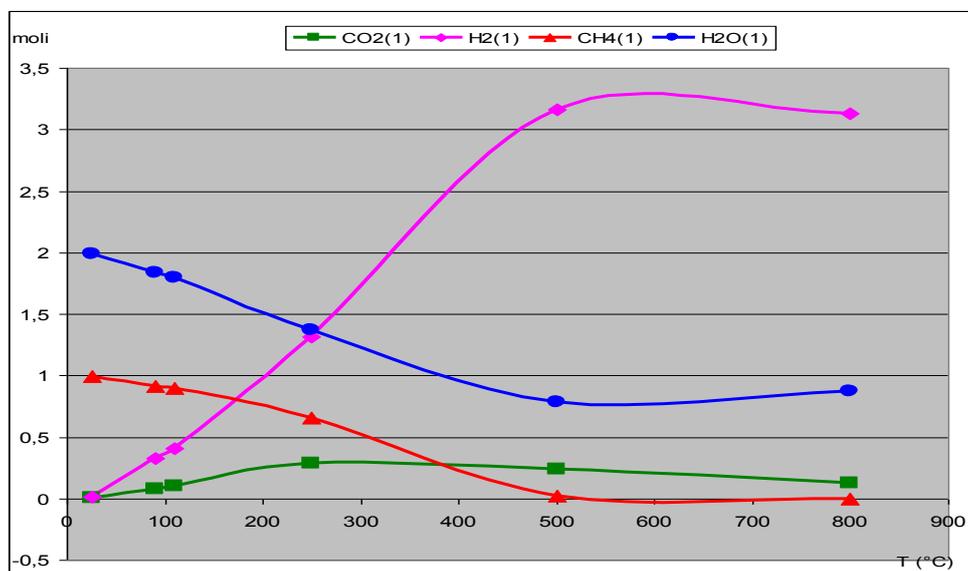


Figura 3

Il principale parametro sperimentale è dunque la temperatura. La nostra attività sperimentale è consistita pertanto nel misurare la resa di conversione della CO_2 in 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 CO_2/H_2 è 1/4 e 1/5 la resa massima è prossima al 100 %, mentre quando il rapporto CO_2/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.

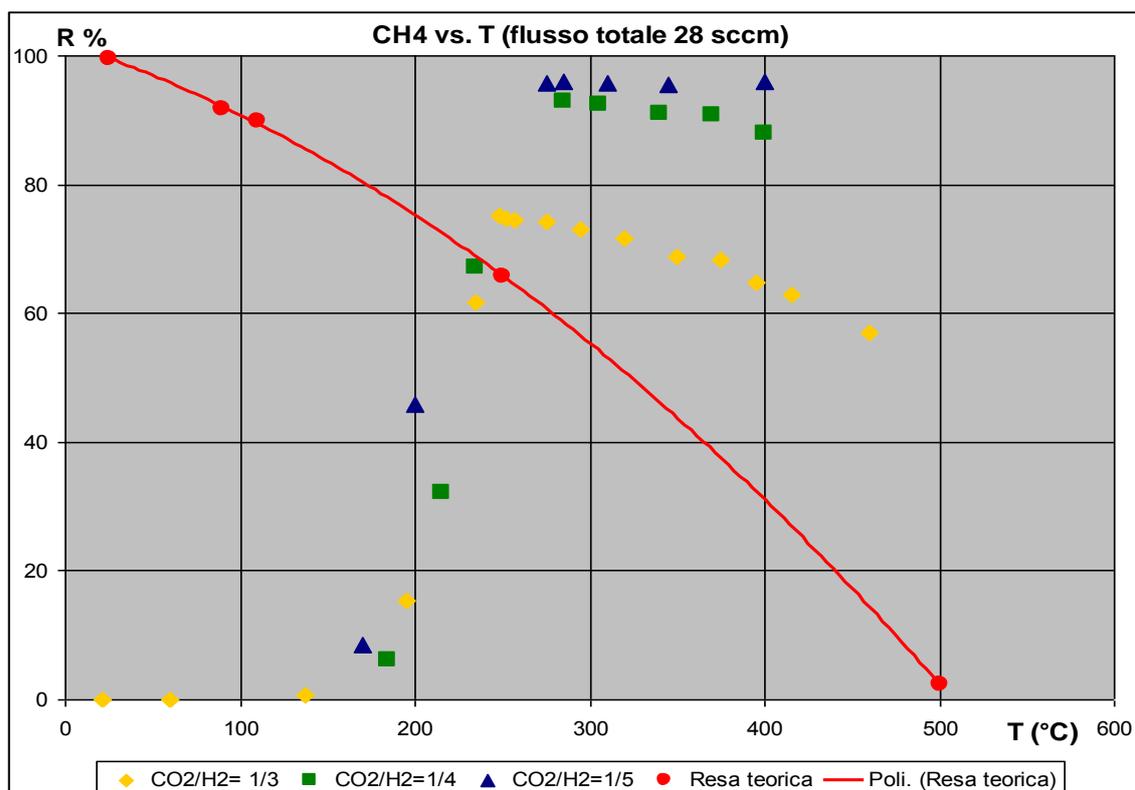


Figura 4

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.