



Ricerca di Sistema elettrico

Impiego di sorbenti per la cattura di CO₂ in processi di gassificazione di biomasse

A. Villone, R. Agostini, F. Nanna, M. Carnevale,
G. Pinto, D. Barisano

IMPIEGO DI SORBENTI PER LA CATTURA DI CO₂ IN PROCESSI DI GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE

A. Villone, R. Agostini, F. Nanna, M. Carnevale, G. Pinto, D. Barisano (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: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo di sistemi di upgrading dei biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli

Indice

| | |
|--|----|
| SOMMARIO..... | 4 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 5 |
| 2 CAPTAZIONE DI CO ₂ DA CORRENTI DI GAS MULTICOMPONENTE..... | 6 |
| 2.1 GAS REALE E GAS DI SINTESI..... | 6 |
| 2.2 SETUP SPERIMENTALE PER I TEST DI CAPTAZIONE CO ₂ | 7 |
| 2.3 PREPARAZIONE REATTORE E PRE-ACTIVAZIONE SORBENTE..... | 7 |
| 3 RISULTATI E DISCUSSIONE..... | 9 |
| 3.1 WATER GAS SHIFT E SIMULTANEA CATTURA DI CO ₂ CON SORBENTI IN POLVERE: TEST CON MISCELA SINTETICA E CON GAS REALE... | 9 |
| 3.2 WATER GAS SHIFT E SIMULTANEA CATTURA DI CO ₂ CON SORBENTI GRANULARI: TEST CON MISCELA SINTETICA E CON GAS REALE. | 12 |
| 3.3 CARATTERIZZAZIONI MATERIALI POST TEST..... | 16 |
| 4 CONCLUSIONI..... | 17 |
| 5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI..... | 19 |

Sommario

In previsione di un impiego di materiali sorbenti della CO₂ in un processo per la produzione di BioSNG ottimizzato non solo dal punto di vista della resa di CH₄, ma anche da punto di vista energetico, in attività pregresse sono stati selezionati sorbenti in grado di operare la cattura di CO₂ a temperatura di 400 e a 600°C. Nello specifico tra i diversi materiali testati, ne sono stati selezionati due del tipo Mg/Al (HT1K e PMG70/K, idrotalciti) e due contenenti anche calcio: HT2 (Ca/Al, idrocalumite) e HT3 (Mg/Ca/Al, idrotalcite mista).

Nell'attività descritta nel presente rapporto questi materiali sono stati testati con miscele di gas multicomponente simulato, contenete: H₂, CO, CO₂, CH₄, N₂, e reale prodotto per gassificazione "O₂/vapore" di biomassa. Le prove di cattura CO₂ sono state condotte utilizzando gas umido, con contenuto di H₂O di circa il 30%v al fine di valutare il risultato complessivo sulla composizione finale del gas dovuto all'instaurarsi simultaneo della reazione di *water gas shift* (WGS) e della cattura di CO₂. Tutti i materiali sono stati impiegati sia in polvere e sia in forma granulare (Ø: 1÷2 mm).

Sebbene le quantità assolute di CO₂ captata siano differenti per i sorbenti Mg/Al e per i sorbenti contenenti Ca, nei test condotti con i sorbenti in polvere entrambi i materiali hanno evidenziato effetti analoghi sulla composizione finale dei gas. Nello specifico: fin quando il sorbente ha capacità captante, nel gas processato si rilevano solo H₂, CH₄ ed N₂; man mano che il sorbente si satura di CO₂, nel gas processato cominciano ad apparire anche CO e CO₂. In fine, raggiunto il limite di saturazione, il gas converge verso una composizione di plateau che si mantiene poi stabile nel tempo.

Per i sorbenti in forma granulare le prove sperimentali hanno evidenziato un comportamento leggermente differente, più netto nel caso dei sorbenti contenenti calcio HT2 e HT3. Per questi due sorbenti si è osservato che il lasso di tempo in cui la CO₂ rimane a concentrazione nulla è più breve rispetto a quello delle polveri (15min vs 1h). Dopo questo intervallo la concentrazione della CO₂ sale lentamente rimanendo però sempre sotto il 3%v per circa 40 min, oltre questo intervallo sia la concentrazione sale piuttosto velocemente a convergere, come nel caso delle polveri, verso la composizione finale di plateau. Nelle stesse prove il CO invece rimane assente, o a valori massimi dell'1%v, fin verso il raggiungimento del limite di saturazione per poi seguire il corrispettivo aumento della CO₂ e convergere verso il suo valore stazionario.

Gli andamenti nelle composizioni dei gas osservati nei test condotti con i materiali granulari, si possono interpretare come conseguenza di un grado di impaccamento del letto di sorbente minore di quello raggiunto con i materiali in polvere. Il gas trattato risente così di un contatto solido-gas minore e pertanto una parte della CO₂ contenuta nel gas in alimentazione, unitamente a quella che si produce per effetto della WGS, non viene più captata. L'andamento della composizione del CO invece suggerisce un possibile diverso ruolo dal sorbente nella reazione di WGS rispetto alla captazione della CO₂.

Nell'insieme quindi sia i risultati ottenuti con i sorbenti in polvere, sia con i sorbenti granulari, indicano che entro i limiti della capacità captante dei materiali, il trattamento delle miscele gassose considerate, porta alla produzione di una corrente finale contenete solo H₂ e CH₄, a meno di piccole quantità di CO₂ nel caso di materiali granulari quale conseguenza del minore grado di impaccamento del letto di reazione.

Dunque rispetto ad un impiego di questi materiali nella produzione di metano, i risultati conseguiti portano a considerare uno schema di processo nel quale la corrente gassosa principale, ottenuta da gassificazione di biomassa e dopo purificazione, viene divisa in due frazioni. Di queste, una viene mantenuta tal quale e l'altra viene invece inviata ad una sezione di SEWGS per l'arricchimento in H₂ e la simultanea cattura di CO₂. Le due correnti vengono poi unite al fine di ottenere una corrente unica, di composizione ottimizzata sia rispetto alla CO e sia rispetto alla CO₂ (H₂/(CO+CO₂)), da inviare ad una sezione finale di conversione in metano.

1 Introduzione

In accordo con gli obiettivi della linea di ricerca denominata “Sviluppo di sistemi di upgrading di biocombustibili e riduzione dell’impatto ambientale” (Programma “Ricerca di Sistema Elettrico” siglato tra il Ministero dello Sviluppo Economico ed Enea), sono state condotte attività sperimentali finalizzate all’individuazione di sorbenti per la cattura reversibile di CO₂ da poter utilizzare in un processo a “secco” per la produzione di BioSNG a partire da gas di gassificazione biomasse.

A tal fine nel corso di attività pregresse, sono stati preparati e selezionati alcuni materiali sperimentali. Da queste valutazioni preliminari i sorbenti più promettenti sono risultati essere due idrotalcitici Mg/Al impregnati con K₂CO₃ (HT1K e PMG70/K), una idrocalumite Ca/Al (HT2) ed una idrotalcite mista Ca/Mg/Al (HT3) [1, 2].

Nel corso dell’attività descritta nel presente rapporto tali materiali sono stati testati su due miscele gassose multicomponente di composizione confrontabile, di cui una sintetica ed una reale. Quest’ultima è stata prodotta per gassificazione O₂/vapore ad un impianto sperimentale e prelevata a valle di uno step di purificazione gas. La sperimentazione di confronto gas sintetico/gas reale è stata condotta al fine di valutare eventuali effetti sulla capacità captante dei sorbenti selezionati della presenza di residui di contaminanti quali: tar, H₂S, HCl ed NH₃, i quali a valle del sistema di purificazione dell’impianto di gassificazione utilizzato rimangono a concentrazioni dell’ordine di qualche decina di ppm_v.

In previsione di uno sviluppo del processo su scala industriale, gli stessi materiali sono stati inoltre sia in polvere sia in forma granulare. Su processi di scala significativa in fatti i materiali in polvere non sono di facile impiego poiché causa di cadute di pressione e suscettibili di trascinamento negli equipaggiamenti a valle, dando così origine a problemi di esercizio. In tal senso materiali in pellet possono invece essere preferibili. Come primo approccio allo sviluppo di tali materiali ad una forma di utilizzo più pratico, nella presente attività i materiali sono stati testati in forma granulare, dimensioni 1÷2 mm, al fine di valutarne le prestazioni rispetto al materiale di origine.

2 Captazione di CO₂ da correnti di gas multicomponente

2.1 Gas reale e gas di sintesi

In accordo con le finalità di produrre metano da gas di gassificazione biomassa, sono state condotte alcune campagne di gassificazione finalizzate alla produzione del gas reale purificato da utilizzare per verificare eventuali effetti della contaminazione residua a valle della purificazione del gas sulle prestazioni dei sorbenti testati. Tali prove sono state condotte ad un impianto prototipale scala banco (10 kWt) basato sull'utilizzo di un reattore di gassificazione a ricircolo interno del letto di sabbia [3]. Il gas è stato prodotto per gassificazione O₂/vapore di gusci di mandorle. In Figura 1 uno schema di sintesi dell'impianto.

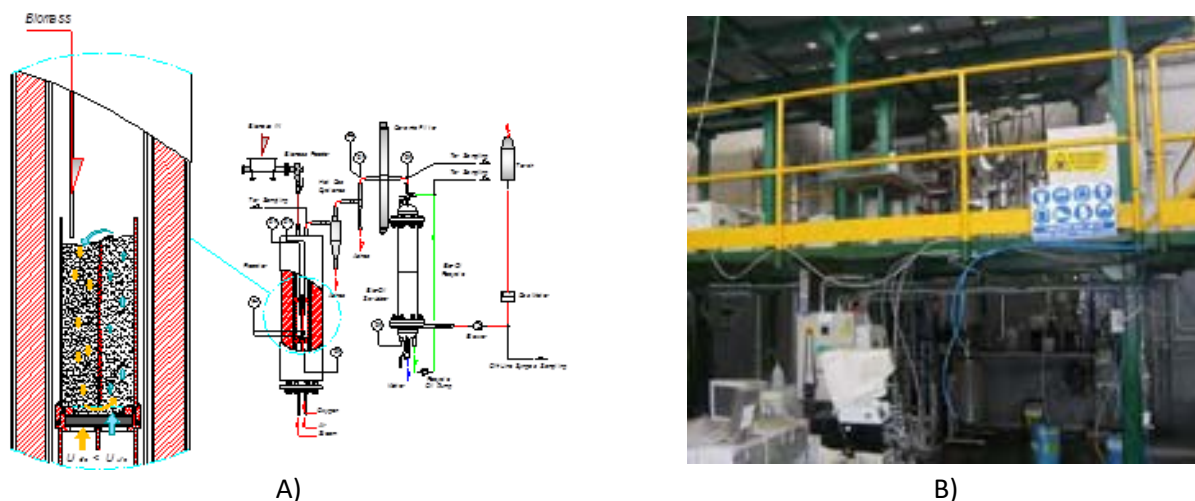


Figura 1. Schema impianto di gassificazione ICBFB a ricircolo interno (Internally Circulating Bubbling Fluidized Bed) – Potenza termica 10 kW: A) schema d'impianto e principio di funzionamento del reattore ICBFB; B) foto dell'impianto

Come visibile dallo schema in Figura 1, a valle del reattore l'impianto è equipaggiato con due sezioni di purificazione. La prima è di filtrazione per la rimozione del particolato, la seconda è di lavaggio per la rimozione dei vapori condensabili.

Per le prove di captazione CO₂ con sorbenti descritti nel presente rapporto, il gas all'uscita dall'unità di lavaggio è stato compresso fino ad una pressione finale di circa 40-45 bar e inviato a bombole di stoccaggio. In Tabella 1 e 2 sono riassunte le caratteristiche di tale gas.

Tabella 1. Composizione gas reale da gassificazione O₂/vapore di biomassa

| Componente | %v (secco) |
|-----------------------|------------|
| H ₂ | 28,0 |
| CO | 20,5 |
| CO ₂ | 28,3 |
| CH ₄ | 6,1 |
| N ₂ et al. | 15,4 |

Tabella 2. Contenuto contaminanti gas reale da gassificazione O₂/vapore di biomassa

| Contaminanti gas reale | |
|--|-----------|
| Benzene (mg/Nm ³ _{secco}) | 170 ÷ 175 |
| Toluene (mg/Nm ³ _{secco}) | 3 ÷ 4 |
| Xileni (mg/Nm ³ _{secco}) | 1 ÷ 2 |
| Naftalene (mg/Nm ³ _{secco}) | < 1 |
| H ₂ S (ppmv) | < 1 |
| CS ₂ (ppmv) | < 1 |

Per verificare l'effetto della presenza dei contaminanti residui sulle prestazioni dei sorbenti, accanto ai test di captazione su gas reale, sono stati inclusi anche test con miscela sintetica multicomponente preparata a partire dai singoli componenti gassosi. I dati della composizione del gas secco finale sono riportati in Tabella 3.

Tabella 3. Composizione gas sintetico

| Componente | %v |
|-----------------|------|
| H ₂ | 32,5 |
| CO | 26,7 |
| CO ₂ | 32,6 |
| CH ₄ | 8,8 |

2.2 Setup sperimentale per i test di captazione CO₂

I sorbenti utilizzati per la sperimentazione con gas multicomponenti sono elencati in Tabella 4 insieme ad una sintesi delle condizioni a cui sono stati prodotti i materiali in polvere ed i corrispettivi in forma granulare. Tali materiali sono stati selezionati sulla base di prove di screening condotte nella scorsa annualità, per i dettagli si rimanda ai relativi rapporti di cui ai riferimenti [1, 2].

Tabella 4. Caratteristiche dei sorbenti in polvere e granulari

| Sigla | Polvere | Granulare | Temperatura test |
|---------|---|---|------------------|
| HT1K | Idrotalcite HT1, essiccata a 120°C per 24h, calcinata a 450°C per 24 h, impregnata con K ₂ CO ₃ (20% _p finale) ed essiccata a 120°C per 24h. | Calcinato a 500°C, macinato e setacciato. | 400°C |
| PMG70/K | Idrotalcite commerciale PMG70, pretrattata a 400°C, impregnata con K ₂ CO ₃ (22% _p finale) e preattivata a 400°C. | Impregnato con K ₂ CO ₃ , compattato, macinato e calcinato a 400°C. | 400°C |
| HT2 | Sorbente a base di Ca e Al (idrocalumite), essiccata a 120°C per 24 h. | Calcinato a 800°C, macinato e setacciato. | 400°C, 600°C |
| HT3 | Sorbente a base di Mg, Ca e Al (idrotalcite mista), essiccata a 120°C per 24 h. | Calcinato a 800°C, macinato e setacciato. | 400°C, 600°C |

Ad esclusione del sorbente PMG70/K, tutti i sorbenti considerati sono stati prodotti presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale l'Università degli Studi de L'Aquila. Il PMG70/K è stato invece preparato a partire da una matrice commerciale (*Pural MG70*) per impregnazione con K₂CO₃ seguendo la modalità della incipiente umidità (*IWI, incipient wet impregnation*) [4, 5] fino a raggiungere un contenuto finale del 22%_p [6]. Ai fini delle verifiche di prestazioni verso la cattura di CO₂, su tutti questi sorbenti sono state condotte prove di *water gas shift* a due diverse temperature: 400°C e 600°C. Le due temperature sono state scelte sulla base delle caratteristiche dei sorbenti selezionati ed in previsione di un processo su scala significativa che consegua sia l'ottimizzazione di processo dal punto di vista delle conversioni e sia l'ottimizzazione sul piano energetico attraverso l'integrazione dei flussi all'impianto.

2.3 Preparazione reattore e pre-attivazione sorbente

Le prove di cattura CO₂ sono state eseguite adottando il *set-up* sperimentale presentato in Figura 2 (dettagli in rif. [7]). In accordo con tale schema, il gas da testare viene diluito con N₂ quindi umidificato passando attraverso un saturatore ad H₂O, termostato alla temperatura di 70°C. La diluizione con azoto serve a garantire una durata della prova sufficientemente lunga da consentire una adeguata caratterizzazione della fase attiva del sorbente, ovvero prima che arrivi a saturazione e che dal reattore fuoriesca un gas di composizione costante. L'umidificazione della miscela invece serve a garantire l'instaurarsi della reazione di *water gas shift*, il gas così preparato arriva all'ingresso del reattore con un contenuto di umidità di circa il 30%_v. Per evitare che il vapore trascinato condensi per raffreddamento, all'uscita dal saturatore il gas arriva al reattore passando attraverso una regione riscaldata, tenuta a temperatura di circa 90°C.

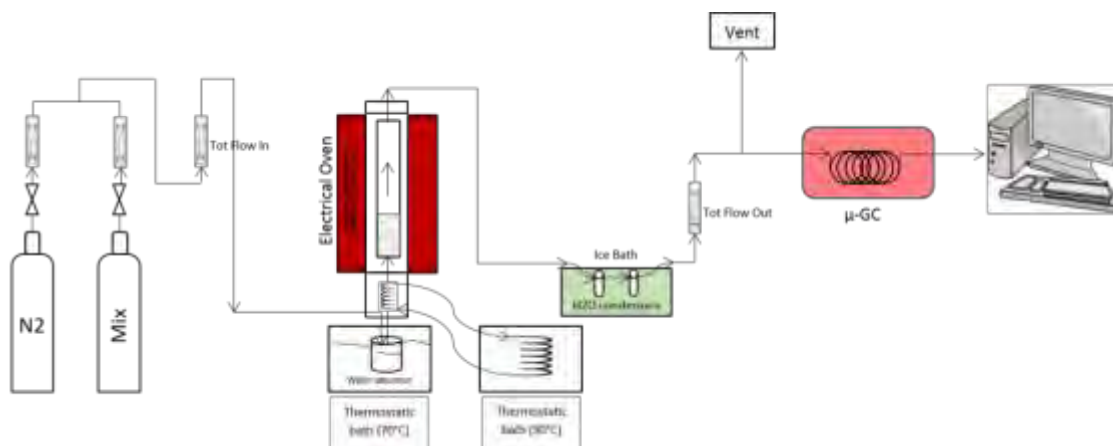


Figura 2. Set-up sperimentale per prove in temperatura di WGS e simultanea cattura CO₂

Nei test condotti con materiale in polvere, per evitare che sul flusso di gas si producano eccessive perdite di carico per effetto dell'elevato impaccamento del sorbente, il letto captante viene preparato mischiando aliquote del materiale con dell'olivina, un materiale naturale di natura silicea che non interferisce con la captazione della CO₂. In un tipico test di cattura CO₂ nel reattore sono posti circa 30 g di mix sorbente/olivina ottenuto mescolando gli opportuni quantitativi di sorbente (~ 8 g) e di olivina (~ 20 g); prima dell'aggiunta del mix, sul fondo del reattore viene predisposto un sottile strato di lana di quarzo ed uno di sola olivina (~ 1 g).

Nel caso di test con materiale granulare invece, l'effettivo impaccamento del letto è risultato tale da non richiedere l'utilizzo di sabbia. Ad esclusione dell'HT1K, quantità di sorbente comparabili con quelle adottate nei test con polveri sono state trasferite tal quale nel reattore, senza aggiunta di sabbia, mentre sono state mantenute le altre impostazioni di preparazione. Nel caso dell'HT1K granulare, al fine di evidenziare meglio il tratto della fase attiva del sorbente, invece degli usuali 8 g di materiale ne sono stati utilizzati 12 g.

Prima di avviare il test di captazione CO₂ con la specifica miscela multicomponente, ciascuna prova di adsorbimento è stata preceduta da operazioni preliminari di riscaldamento e condizionamento sorbente per garantirne la massima capacità captante all'avvio del test. Nello specifico, tutti i sorbenti sono stati pre-attivati in condizioni statiche in muffala a 400°C o 700°C, dipendentemente dal tipo di sorbente e dal tipo di test da condurre; la pre-attivazione è stata poi completata in reattore sotto corrente di gas inerte (N₂). In questa seconda fase, il riscaldamento del sorbente da temperatura ambiente a quelle di riferimento, 400°C o 700°C, è stato realizzato sotto flusso di N₂ alimentato a 40 ml/min. Portato in temperatura il sorbente, al reattore è stata poi mandata una corrente di condizionamento di 40 ml/min N₂ umidificato al 30%_p circa.

Per verificare lo stato di pre-attivazione del sorbente, il gas in uscita dal reattore è stato monitorato in continuo con un gascromatografo della SRA Instruments S.p.A. (Agilent) equipaggiato con rivelatore TCD e colonne cromatografiche, *molsieve 5* e *poraplot U*, per l'analisi dei gas permanenti. L'attivazione è stata ritenuta completa quando la concentrazione di CO₂ nel gas in uscita dal reattore ha raggiunto un andamento a plateau e una concentrazione inferiore a 0.1%_v.

Stessa modalità di analisi gas è stata poi adottata per seguire l'azione del sorbente sulla reazione di WGS. Prima dell'analisi GC il gas all'uscita del reattore è stato anidrificato e monitorato in continuo per la misura di CO, CO₂, CH₄, H₂ ed N₂. Sulla base delle analisi al GC, la prova di adsorbimento è stata ritenuta completa quando i quattro componenti gassosi hanno raggiunto una composizione stazionaria. Completato il test, il sorbente è stato recuperato nella forma carbonatata e inviato presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università de L'Aquila per le relative caratterizzazioni chimiche e morfologiche.

3 Risultati e discussione

Per verificare eventuali effetti dovuti a contaminanti residui presenti nel gas reale, nella prove condotte tutti i sorbenti, sia in polvere sia granulari, sono stati testati inizialmente con la miscela sintetica quindi, dopo adeguata rigenerazione, con il gas reale.

3.1 Water gas shift e simultanea cattura di CO₂ con sorbenti in polvere: test con miscela sintetica e con gas reale

In Figura 3 e 4 sono presentati i trend delle composizioni dei due gas all'uscita del reattore dopo interazione con il sorbente HT1K.

Per questo sorbente il test di captazione con gas sintetico è stato replicato per verificare la riproducibilità dei dati, mentre nel caso del test con gas reale i due cicli di captazione sono stati condotti con un rapporto di diluizione differente al fine di rendere lo stadio di captazione più netto. I sorbenti Mg/Al infatti hanno una capacità captante per grammo di sorbente relativamente limitata, circa 0,2 mmol_{CO2}/g_{sorbente} per cui il confronto dei risultati acquisiti impiegando due diversi rapporti di diluizione gas, ha permesso di evidenziare meglio la fase di captazione della CO₂.

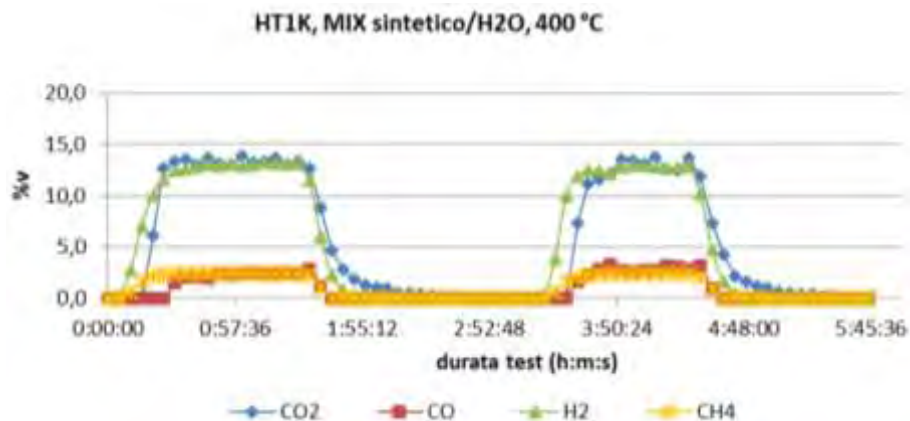


Figura 3. Andamento dei componenti gassosi della miscela sintetica umida trattata con sorbente HT1K in polvere a 400°C

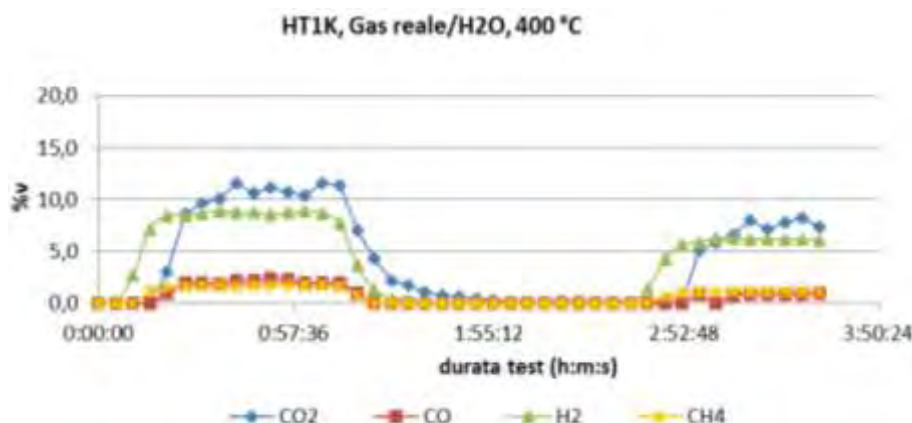


Figura 4. Andamento dei componenti gassosi del gas reale umido trattato con sorbente HT1K in polvere a 400°C

Gli andamenti delle composizioni dei gas dopo interazione con il sorbente PMG70/K sono presentati nelle Figure 5 e 6

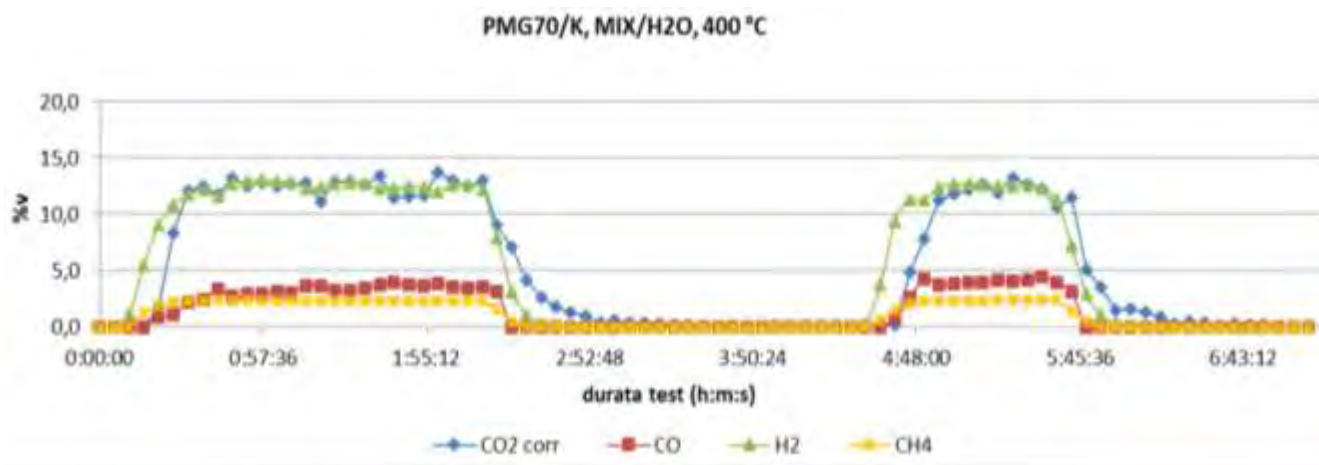


Figura 5. Andamento dei componenti gassosi della miscela sintetica umida trattata con sorbente PMG70/K in polvere a 400°C

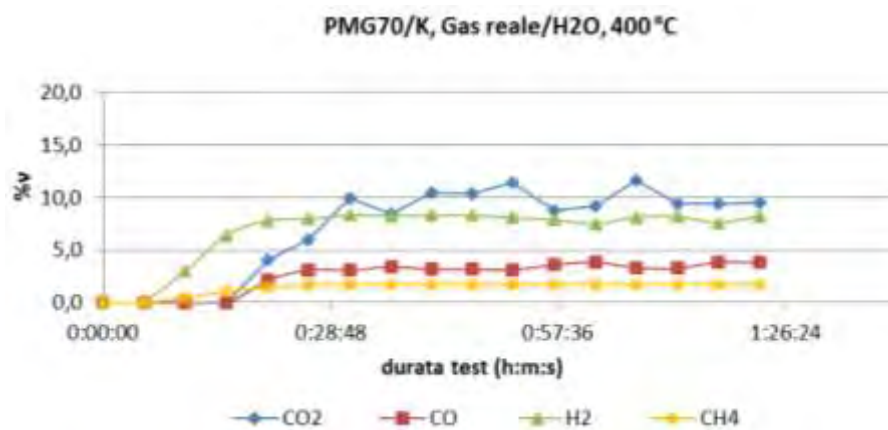


Figura 6. Andamento dei componenti gassosi del gas reale umido trattato con sorbente PMG70/K in polvere a 400°C

Test condotti in precedenza con miscela binaria CO/H₂O hanno evidenziato come per entrambi i materiali, fin quando il sorbente è in grado di captare CO₂, in uscita dal reattore si riscontra solo la presenza di H₂ formatosi per effetto della reazione di WGS. L'assenza di CO e CO₂ è indicativa del fatto che l'uso del sorbente di fatto favorisce la reazione che così può procedere in maniera completa. Man mano che il sorbente va poi saturandosi, nel gas si iniziano a vedere anche CO e CO₂. In fine a saturazione raggiunta, nel gas in uscita dal reattore si osservano tutti e tre i componenti (H₂, CO e CO₂), a concentrazioni che convergono in una composizione di plateau (dettagli in rif. [2]).

Dai trend acquisiti sulle miscele multicomponente, i comportamenti dei sorbenti idrotalcitici HT1K e PMG70/K appaiono di fatto confermati. L'unica differenza si osserva rispetto al CH₄ che, essendo presente già nelle miscele di partenza, appare insieme all'H₂ fin da subito.

Nelle figure da 7 a 10 sono presentati gli andamenti delle componenti gassose all'uscita del reattore osservate nei test condotti a 600°C con i sorbenti HT2 ed HT3, contenenti calcio.

Come nel caso dei sorbenti idrotalcitici, finché il sorbente è attivo, dal reattore emerge una corrente gassosa contenente solo H₂ e CH₄, mentre sia la CO₂ sia la CO sono praticamente assenti. La CO₂ è chiaramente assente perché captata come tale dal sorbente, il CO è invece assente indirettamente, per effetto della reazione di WGS che lo converte in altra CO₂, producendo contemporaneamente H₂.

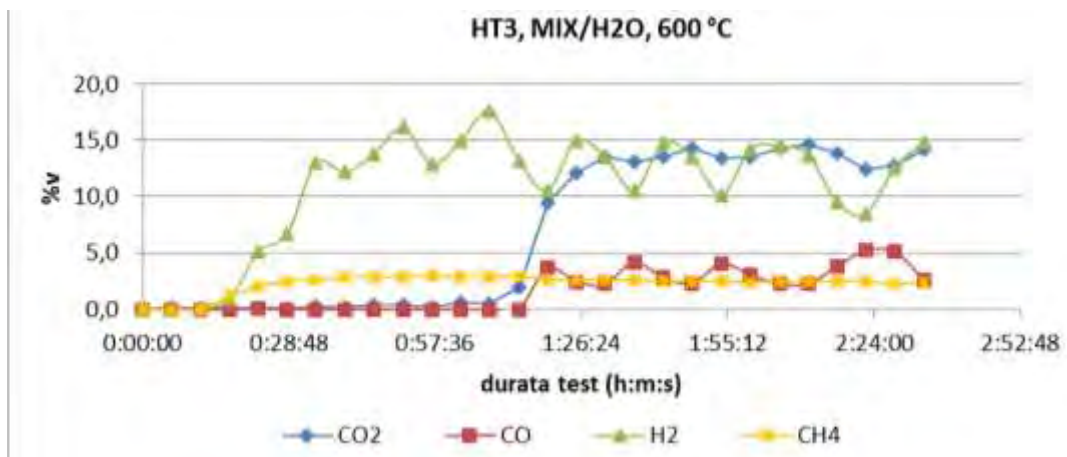


Figura 7. Andamento dei componenti gassosi della miscela sintetica umida trattata con sorbente HT3 in polvere a 600°C

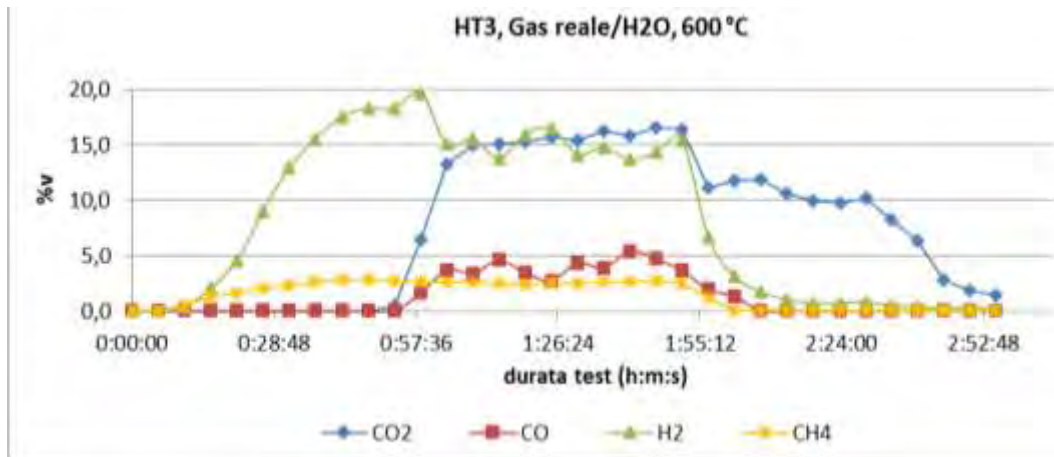


Figura 8. Andamento dei componenti gassosi del gas reale umido trattato con sorbente HT3 in polvere a 600°C

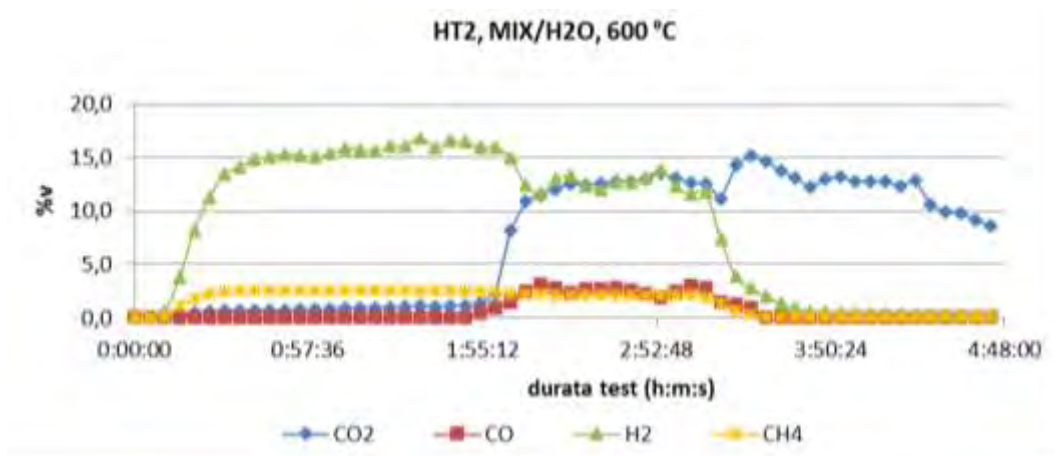


Figura 9. Andamento dei componenti gassosi della miscela sintetica umida trattata con sorbente HT2 in polvere a 600°C

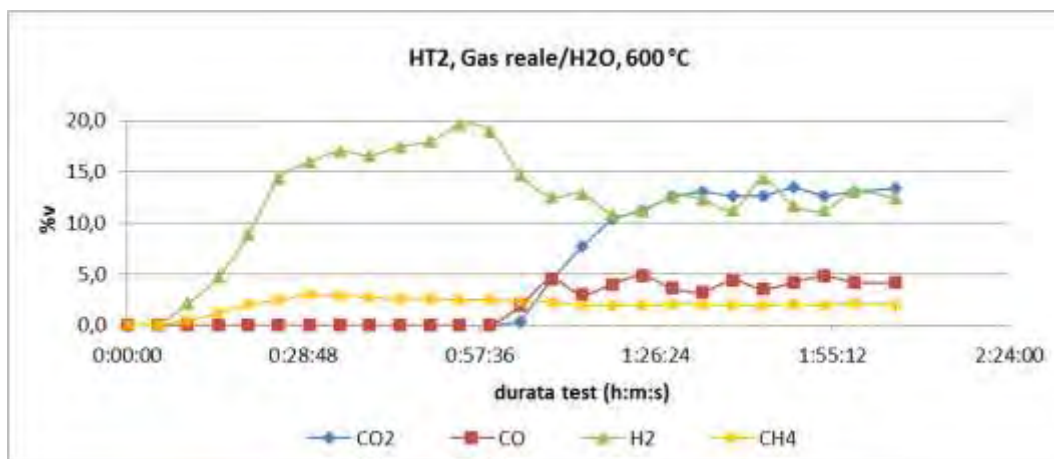


Figura 10. Andamento dei componenti gassosi del gas reale umido trattato con sorbente HT2 in polvere a 600°C

Poiché le capacità sorbenti dei materiali contenenti calcio sono significativamente più alte dei materiali idrotalcitici Mg/Al (circa 1,5 mmoli_{CO2}/g_{sorbente} vs 0,2 mmoli_{CO2}/g_{sorbente}), dal confronto delle composizioni dei gas in uscita dal reattore si osserva che la durata dei tratti a piena attività del sorbente, ovvero i tratti delle curve in cui sia CO sia CO₂ sono assenti, è significativamente più lunga di quella riscontrata nelle prove condotte con i sorbenti idrotalcitici HT1 e PMG70/K.

3.2 Water gas shift e simultanea cattura di CO₂ con sorbenti granulari: test con miscela sintetica e con gas reale

Ad eccezione del PMG70/K, i materiali granulari utilizzati in questa sperimentazione sono stati preparati presso l'Università de L'Aquila per macinatura e setacciatura dei materiali di sintesi pretrattati termicamente (dettagli in rif. [8]). Il PMG70/K granulare è stato invece preparato presso i laboratori di Trisaia per macinatura e setacciatura di pasticche preparate per pressatura del materiale in polvere preattivato con K₂CO₃. Di seguito alcune foto dei materiali prima del loro utilizzo.

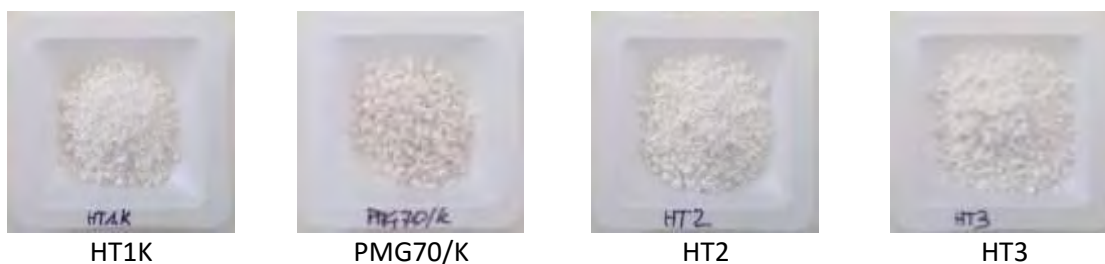


Foto 1. Sorbenti Granulari: HT1K e PMG70/K del tipo Mg/Al, HT2 e HT3 contenenti calcio

Nelle Figure da 11 a 14 sono riportati gli andamenti della composizione dei gas sintetico e reale trattati con i sorbenti idrotalcitici PMG70/K e HT1K in forma granulare.

Come atteso, in conseguenza della capacità sorbente relativamente limitata di tali materiali il tratto captante è proporzionalmente breve. Nel caso dei corrispettivi materiali in polvere, è possibile tuttavia distinguere che, nella fase captante il gas all'uscita del reattore contiene solo H₂ e CH₄. Per avere maggiori dettagli sul comportamento di questi due tipi di sorbenti, il test con gas reale su PMG70/K è stato eseguito due volte utilizzando nella seconda prova una portata di gas reale più bassa in modo da avere un rapporto sorbente/quantità di gas trattata più alto.

Per ragioni analoghe, nel caso del test con HT1K si è invece deciso di utilizzare maggiori quantità di materiale, 12 g anziché 8 g. Le relative curve di captazione sono presentate in Figura 13 e 14.

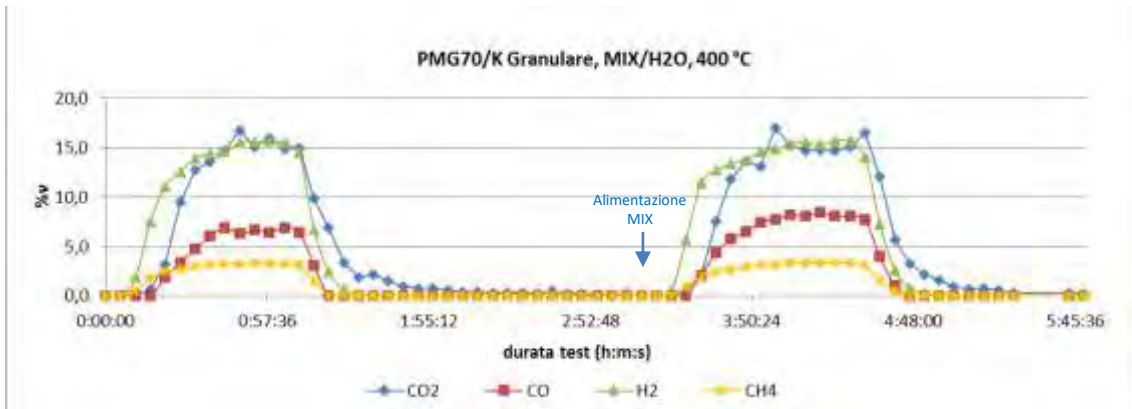


Figura 11. Andamento dei componenti gassosi della miscela sintetica umida trattata con sorbente granulare PMG70/K a 400°C

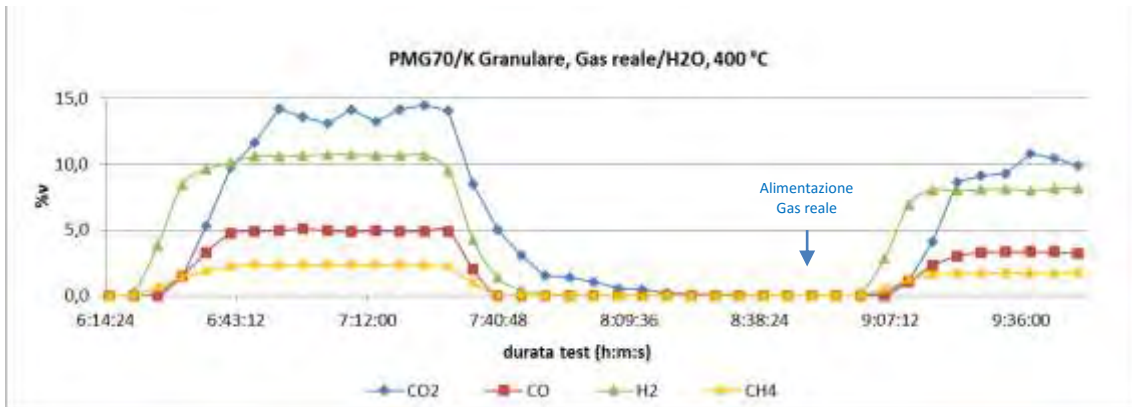


Figura 12. Andamento dei componenti gassosi del gas reale umido trattato con sorbente granulare PMG70/K a 400°C

Nell'insieme il confronto delle curve acquisite con gas sintetico e con gas reale sul materiale granulare rispetto alle corrispettive acquisite sui materiali in polvere indica che a parità di condizioni di processo, ovvero portate gas, quantità di sorbente e temperatura, il materiale granulare ha una capacità sorbente più bassa del materiale in polvere, il tratto a piena captazione risulta in fatti più breve di quello osservato con il materiale utilizzato in polvere (circa 11 min vs 15 min).

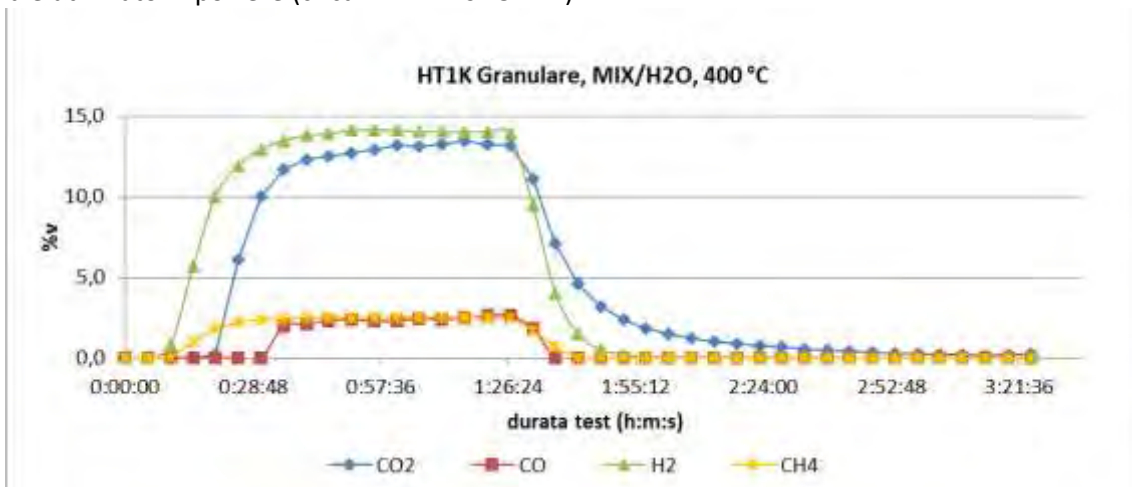


Figura 13. Andamento dei componenti gassosi della miscela sintetica umida trattata con sorbente granulare HT1K a 400°C

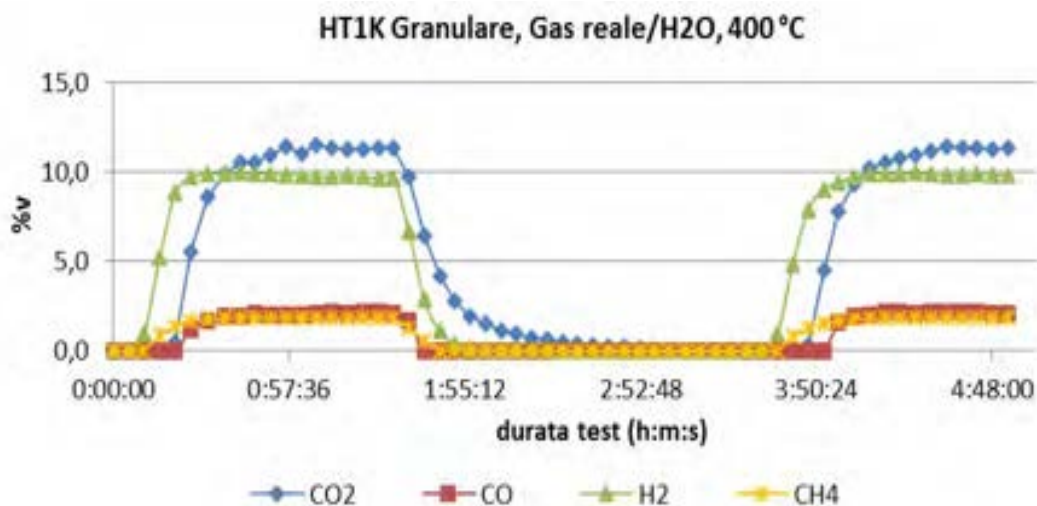


Figura 14. Andamento dei componenti gassosi del gas reale umido trattato con sorbente granulare HT1K a 400°C

Pe l’HT1K, come atteso, l’utilizzo di quantitativi più alti di materiale sorbente (12 g vs 8 g) fa sì che sia nel caso del gas di sintesi sia del gas reale, la fase a piena captazione risulti apprezzabilmente più lunga rispetto al PMG70/K (20 min vs 11 min).

Dopo il tratto in cui gli unici gas in uscita dal reattore sono H₂ e CH₄, si osserva la comparsa di CO₂, mentre continua a risultare assente il CO. Il CO comincia ad uscire dopo circa 30 min dall’avvio dell’alimentazione gas in ingresso. Poiché nel gas in alimentazione CO₂ e CO sono presenti in concentrazioni relativamente simili (33 vs 27%_v nel caso del mix sintetico e 28 vs 20%_v nel caso del gas reale) questo risultato potrebbe essere indicativo di un diverso ruolo svolto dal sorbente rispetto alla semplice cattura della CO₂ già presente nella miscela gassosa di alimentazione e alla reazione di WGS. Una conferma di tale ipotesi tuttavia richiederebbe uno studio più mirato e approfondito e non è stato incluso nel presente lavoro.

Nelle Figure da 15 a 18 sono presentate le curve delle composizioni gas sintetico e reale quando trattati con i sorbenti HT2 e HT3, in forma granulare.

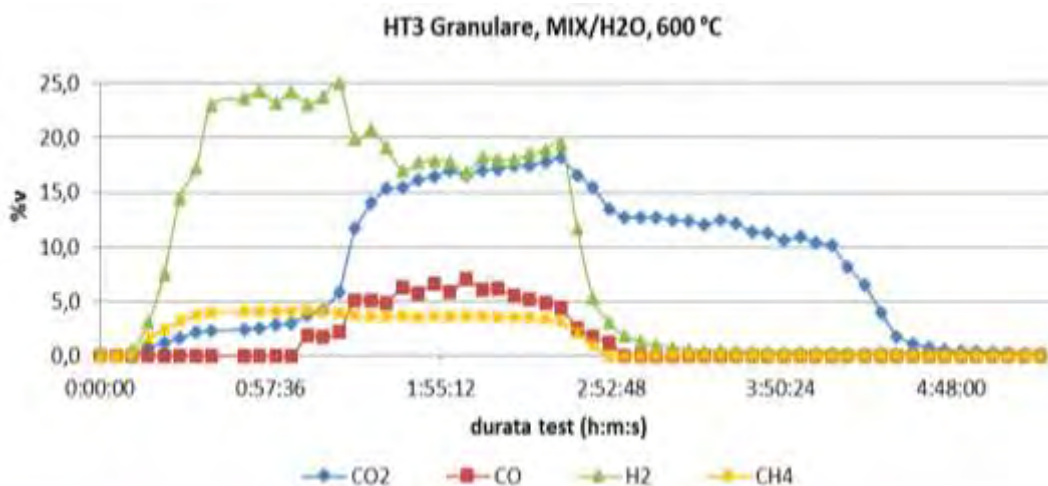


Figura 15. Andamento dei componenti gassosi della miscela sintetica umida trattata con sorbente granulare HT3 a 600°C

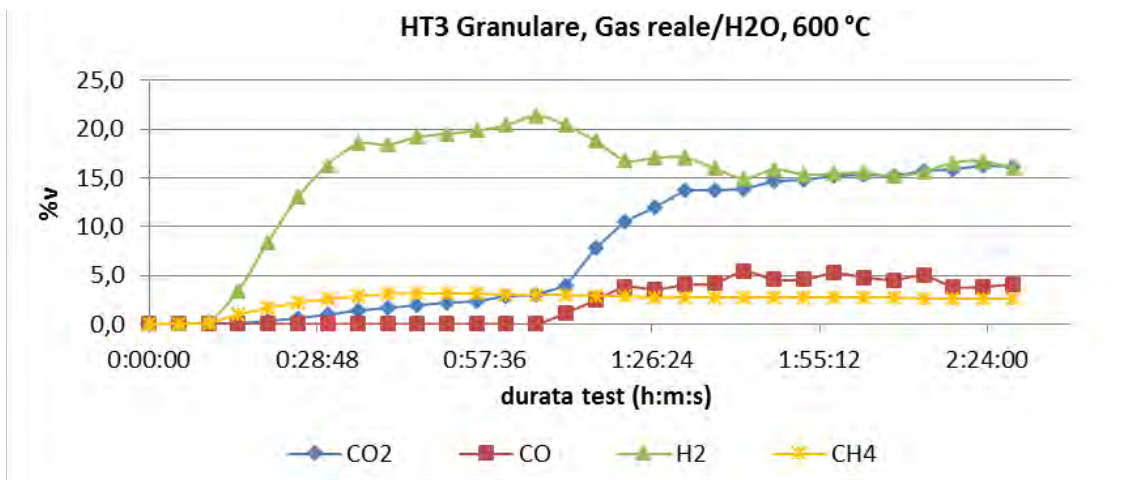


Figura 16. Andamento dei componenti gassosi del gas reale umido trattato con sorbente granulare HT3 a 600°C

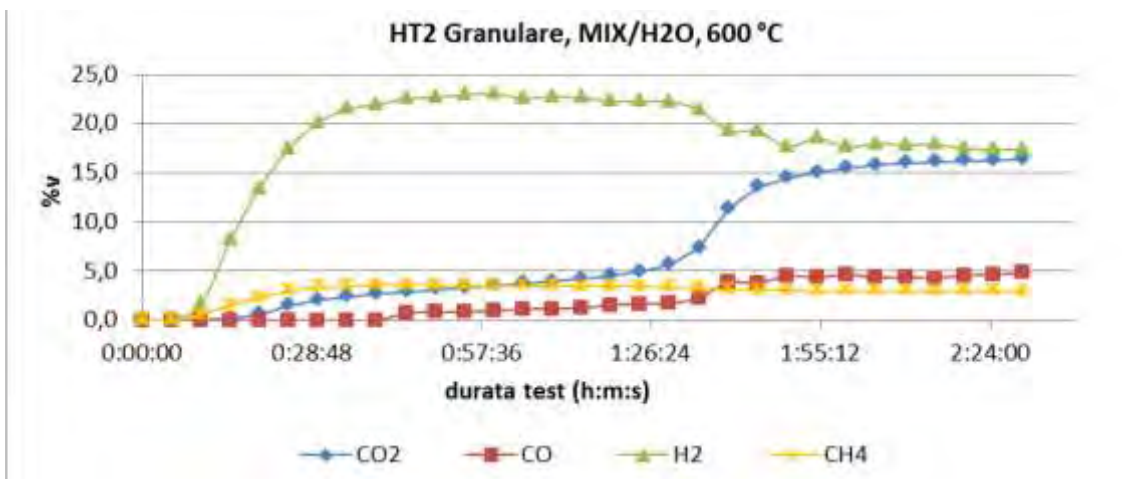


Figura 17. Andamento dei componenti gassosi della miscela sintetica umida trattata con sorbente granulare HT2 a 600°C

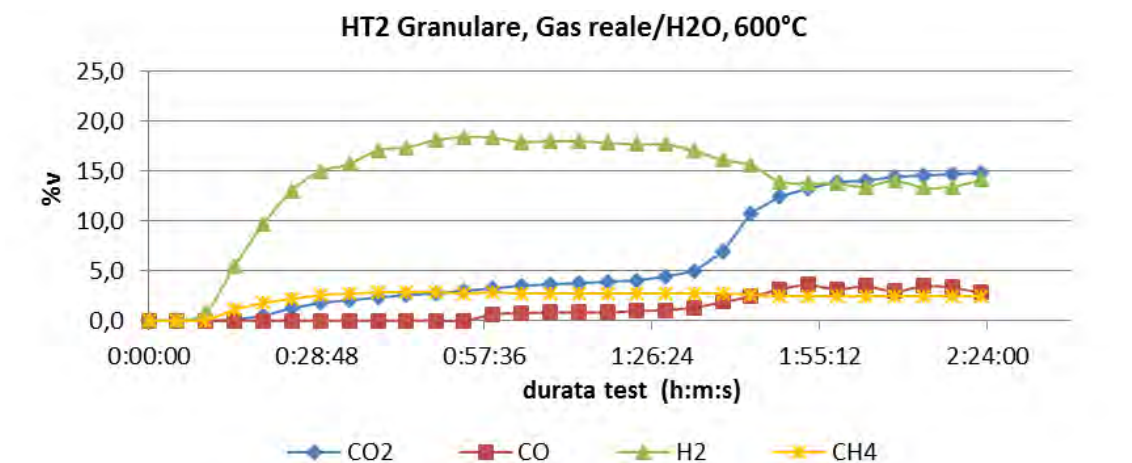


Figura 18. Andamento dei componenti gassosi del gas reale umido trattato con sorbente granulare HT2 a 600°C

Con i sorbenti granulari contenenti calcio, HT2 ed HT3, le differenze con i materiali in polvere sono molto più nette rispetto a quanto osservato nel caso dei materiali idrotalcitici. Una prima differenza appare rispetto al trend della CO₂, per questo componente infatti si osserva che la CO₂ comincia ad aumentare nel gas in uscita dal reattore abbastanza presto, differentemente da quanto osservato con il materiale in polvere.

Per circa 1 h la quantità di CO₂ nel gas aumenta con regolarità, sebbene non superi mai il valore del 3%v. Durante questo stesso lasso di tempo la CO invece risulta assente. Dalla sua comparsa in avanti il trend del gas assume l'andamento osservato in corrispondenza del raggiungimento del limite di capacità sorbente del materiale: CO e CO₂ aumentano piuttosto velocemente confluendo verso la composizione di plateau del gas. Confrontato con l'andamento con i corrispettivi materiali in polvere, il comportamento osservato per CO₂ può essere spiegato come una conseguenza della diversa forma in cui i materiali sono stati utilizzati. Il letto ottenuto con i materiali granulari è chiaramente caratterizzato da un minore grado di impaccamento rispetto a quello raggiunto con le polveri mescolate alla sabbia di olivina, ne segue quindi un contatto solido-gas meno efficiente. Per quanto attiene l'andamento del CO, l'andamento sembrerebbe concordare con un diverso ruolo del sorbente rispetto alla captazione della CO₂ e alla promozione della WGS, così come già commentato in riferimento al grafico relativo all'HT1K granulare, unitamente anche ad un effetto del minore impaccamento. Ai fini degli obiettivi dell'attività descritta in questo rapporto non si è ritenuto di dover approfondire le cause che danno origine a tali comportamenti. Queste sarà oggetto di una futura indagine, più specifica e mirata.

3.3 Caratterizzazioni materiali post test

Dalle caratterizzazioni post test sui materiali inviati presso UnivAQ, non sono emerse particolari differenze rispetto ai corrispettivi materiali prodotti nei test condotti a L'Aquila. Un risultato distintivo è risultato comunque quello dalle analisi degli spettri FTIR, nei quali sono essenzialmente risultati assenti i segnali caratteristici degli assorbimento dei CH aromatici, ovvero delle molecole presenti nel gas reale come tar residui. Ciò è quindi indicativo del fatto che, alle condizioni di prova adottate per i quattro sorbenti granulari, non si è avuta formazione di depositi riconducibili alla presenza di tali molecole nel gas reale utilizzato.

4 Conclusioni

Al fine di testare il possibile impiego di sorbenti per la cattura di CO₂ nell'aggiustamento della composizione del gas prodotto nella gassificazione di biomassa, sono state condotte prove di arricchimento in H₂ via WGS e simultanea cattura di CO₂ (SEWGS). I materiali testati sono stati selezionati sulla base di risultati conseguiti nel corso delle attività della precedente annualità e sono stati utilizzati sia in polvere sia in forma granulare allo scopo di metterne a confronto le performance e valutare rispetto ad un loro successivo sviluppo per applicazioni su scala significativa.

I materiali selezionati sono stati due idrotalciti Mg/Al impregnate con K₂CO₃ (HT1K e PMG70/K), una idrocalumite Ca/Al (HT2) ed una idrotalcite mista Ca/Mg/Al (HT3), da utilizzarsi a temperatura di 400°C le prime e di 600°C le altre due.

I test sono stati condotti su miscele di gas multicomponente sintetica e reale allo scopo di valutare possibili effetti dei tipici contaminanti organici e inorganici comunque presenti in correnti gassose di gassificazione anche dopo purificazione. Nello specifico per le prove con la corrente reale è stato utilizzato il gas prodotto ad un impianto sperimentale di gassificazione biomasse O₂/vapore.

Dai dati acquisiti è risultato che con i materiali in polvere il trattamento delle miscele gassose umide alle rispettive temperature di esercizio dei sorbenti restituisce un gas ricco in H₂ e CH₄, il metano poiché presente nella miscela gassosa di alimentazione, l'H₂ invece risultato del quantitativo presente inizialmente e di quello che si produce per effetto della reazione assistita di WGS. Fin quando il sorbente non ha raggiunto il suo limite di capacità captante, risultano invece assenti sia il CO sia la CO₂.

Con i materiali in forma granulare, la capacità captante appare in qualche misura ridotta, probabilmente come effetto di un impaccamento del letto di materiale meno efficiente rispetto a quelli in polvere e di un rapporto "superficie attiva - quantità di gas trattata" meno favorevole. In particolare, nel caso dei sorbenti idrotalcitici, essendo la loro capacità captante intrinseca più bassa rispetto ai sorbenti contenenti calcio (circa 0,2 mmol_{CO2}/g_{sorbente} vs 1,5 mmol_{CO2}/g_{sorbente}) per poterne caratterizzare meglio l'azione sui gas alimentati è stato necessario utilizzare quantitativi maggiori rispetto a quelli utilizzati nei test con le polveri (circa 12 grammi vs 8 grammi) oppure lavorare su miscele gassose più diluite. In questi test, le prove hanno indicato una minore captazione di CO₂, si è inoltre osservato che CO e CO₂ appaiono nel gas in uscita dal reattore in tempi distinti, suggerendo così possibili differenti meccanismi di interazione con CO₂ e CO. Non è stato possibile dare una conferma in tal senso poiché è stato ritenuto che l'attività sperimentale richiesta sarebbe stata al di fuori degli scopi del presente lavoro. Sarà invece oggetto di uno studio futuro più specifico e mirato. Nel caso dei materiali HT2 ed HT3, l'effetto del sorbente sulle composizioni dei gas alimentati è risultato più chiaro. Dal gas in uscita dal reattore di captazione emergono fin da subito H₂ e CH₄, come atteso. Differenze rispetto ai materiali in polvere, si osservano invece rispetto alla CO₂ che appare molto prima rispetto a quanto osservato con i materiali in polvere. La sua composizione gradualmente cresce, ma di fatto non va oltre il 3%v. Questo comportamento può essere spiegato come conseguenza di un impaccamento meno efficiente del letto di materiale a causa del quale una parte della CO₂ alimentata in ingresso sfugge alla captazione. Un aumento più rapido si osserva invece in prossimità del limite di saturazione: la concentrazione della CO₂ nel gas cresce significativamente convergendo in fine verso il valore stabile di plateau. Per la CO anche con questi sorbenti si osserva un comportamento analogo a quello osservato con le idrotalciti, ovvero una comparsa nel gas all'uscita dal reattore successiva a quella della CO₂. La sua concentrazione converge poi verso il valore di plateau in corrispondenza del limite di saturazione del sorbente.

Per quanto riguarda la presenza di contaminanti residui, le prove condotte con gas reale non indicano effetti rilevanti in alcuno dei sorbenti testati. Tali risultati sono anche suffragati dalle diverse caratterizzazioni post test eseguite presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria industriale dell'Università de L'Aquila sui materiali nelle forme carbonatate. Le caratterizzazioni eseguite, quali XRD, FTIR ed altre, non hanno evidenziato differenze significative con i materiali trattati con gas sintetici, indicando così che il grado di purificazione del gas reale alimentato è stato adeguato, ovvero tale da non pregiudicare l'azione dei sorbenti nel processo di SEWGS.

Nell'insieme i risultati conseguiti con i sorbenti testati, sia idrotalcitici (Mg/Al), sia contenenti calcio (Mg/Ca/Al, Ca/Al), rispetto ad un utilizzo finalizzato alla produzione di bioSNG a partire da gas di gassificazione di biomassa portano ad ipotizzare un processo in cui la corrente gassosa principale, dopo adeguata purificazione, viene divisa in due frazioni da destinare una alla metanazione ed una alla produzione di H₂ via SEWGS. Quest'ultima costituirà la fonte di H₂ da utilizzare poi per correggere la composizione della frazione gassosa non trattata, da sottoporre alla conversione in metano di CO e CO₂.

Secondo questo approccio, partendo da una corrente gassosa di composizione corrispondente alla corrente reale considerata nel presente rapporto, una valutazione preliminare di bilancio di massa indica una ripartizione delle corrente gassosa principale in frazioni volumetriche nel rapporto di circa 3:1.

5 Riferimenti bibliografici

1. K. Gallucci, F. Micheli, P.U. Foscolo. Studio di sorbenti sperimentali per la cattura di CO₂ da correnti gassose multicomponente. RdS/PAR2013/244.
2. A. Villone, D. Barisano. *Upgrading* della composizione di *syngas* di gassificazione biomassa: selezione sorbenti per la cattura di CO₂ e il simultaneo arricchimento in H₂. RdS/PAR2013/138.
3. D. Barisano, C. Freda, F. Nanna, E. Fanelli, A. Villone. Biomass gasification and in-bed contaminants removal: Performance of iron enriched Olivine and bauxite in a process of steam/O₂ gasification. *Bioresource Technology*, 118 (2012). 187–194.
4. J. Haber, J. H. Block and B. Delmon, “Manual of methods and procedures for catalyst characterization”, *Pure & Applied Chemistry*, 67 (1995), Nos 8/9, pp. 1257-1306.
5. G. J. K. Acres, A. J. Bird, J. W. Jenkins and F. King, “The design and preparation of supported catalysts”, *Spec. Period. Rep. Catal.*, 4 (1981), pp. 1-30.
6. H.Th. J. Reijers, S.E.A. Valster-Schiermeier, P.D. Cobden and R.W. van den Brink, “Hydrotalcite as CO₂ sorbent for sorption enhanced steam reforming of methane”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006), pp. 2522-2530.
7. A. Villone, F.Nanna, D. Barisano, “Definizione del set-up sperimentale per l'impiego di sorbenti per la cattura di CO₂ da *syngas* di gassificazione di biomassa”, RdS/2013/180.
8. U.P. Laverdura, K. Gallucci, A. Romano, I. Aloisi, P.U. Foscolo. Sviluppo e sperimentazione di sorbenti-catalizzatori per processi SEWGS da correnti gassose multicomponente. Rapporto di attività dell'annualità in corso.