



Ricerca di Sistema elettrico

Upgrading della composizione di syngas di gassificazione biomassa: selezione sorbenti per la cattura di CO₂ e il simultaneo arricchimento in H₂.

Antonio Villone, Donatella Barisano

UPGRADING DELLA COMPOSIZIONE DI SYNGAS DI GASSIFICAZIONE BIOMASSA: SELEZIONE SORBENTI PER LA CATTURA DI CO₂ E IL SIMULTANEO ARRICCHIMENTO IN H₂.

Antonio Villone, Donatella Barisano

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: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

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

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 SORBENTI TESTATI E SET-UP SPERIMENTALE.....	7
2.1 PREPARAZIONE REATTORE E PRE-ATTIVAZIONE SORBENTE.....	7
2.2 TEST DI WATER GAS SHIFT E SIMULTANEA CATTURA DI CO ₂	8
3 ADSORBIMENTO CON MISCELA CO/H ₂ O.....	10
3.1 TEST SU PURAL MG70 ATTIVATO CON K ₂ CO ₃	10
3.2 TEST SU SORBENTE IDROTALCITICO HT1.....	11
3.3 TEST SU SORBENTE IDROTALCITICO HT2. TEST A 400 E A 600 °C.....	12
3.4 TEST SU SORBENTE IDROTALCITICO HT3. TEST A 400 E A 600 °C.....	13
4 CONCLUSIONI.....	15
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	16

Sommario

Nella linea di ricerca denominata “Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'*upgrading* dei biocombustibili” si è considerata una attività sperimentale rivolta alla produzione di CH₄ da gas prodotto per gassificazione di biomassa.

In questi processi il gas prodotto tipicamente presenta rapporti H₂/CO inferiore a quelli indicati dalla stechiometria della reazione di metanazione: un aggiustamento a valori più bilanciati, può essere utile per una conversione ottimale del gas in CH₄. A tal fine si possono considerare diversi approcci. Uno di questi considera la possibilità di un *upgrading* della composizione del gas attraverso un arricchimento endogeno del suo contenuto in H₂, ed una successiva conversione in metano.

Sulla base delle caratteristiche medie del gas in esame, per l'*upgrading* del gas nella linea di attività di ricerca in esame si è considerato il processo di *water gas shift* (WGS) assistito da sorbenti. Si tratta di un processo in cui la reazione di WGS viene condotta in presenza di sorbenti per la cattura di CO₂. Questi materiali rimuovono *in situ* la CO₂ favorendo così lo spostamento della reazione verso la formazione dell'idrogeno.

Il presente rapporto riguarda l'attività sperimentale condotta sull'aggiustamento della composizione del gas di gassificazione, preliminare alla sua conversione in metano, attraverso l'impiego di sorbenti del tipo idrotalcitico, sia sperimentali sia commerciali.

Dando seguito ai risultati conseguiti nella precedente annualità, il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli studi de L'Aquila (UnivAQ) ha preparato e caratterizzato sorbenti sperimentali per la cattura di CO₂ del tipo: Mg/Al (HT1), Ca/Al (HT2) e Mg/Ca/Al (HT3). Di questi, aliquote di circa 50 g di ciascuna tipologia, tal quale e attivati con K₂CO₃ (20 %_p), sono stati inviati presso il CR Enea Trisaia per impiego in prove sperimentali con mix CO/H₂O.

Sono state quindi condotte prove per l'individuazione dei sorbenti con le prestazioni migliori. In particolare, per tener conto dell'ottimizzazione del processo complessivo anche sul piano dell'efficienza energetica, sono state condotte prove di WGS e simultanea rimozione CO₂ a bassa ed alta temperatura, ovvero 400 °C e 600 °C.

Le prestazioni di tali materiali sono state confrontate con quelle di un sorbente commerciale (PMG70) attivato con K₂CO₃ (PMG70/K), selezionato in un precedente lavoro di screening.

Sulla base dei test condotti, i risultati sperimentali hanno indicato il sorbente attivato PMG70/K come il materiale con le prestazioni migliori a 400 °C, mentre i sorbenti tal quale, HT2 ed HT3, sono risultati i migliori per la cattura di CO₂ a 600 °C.

1 Introduzione

Coerentemente con gli obiettivi della linea di ricerca denominata “Sviluppo di sistemi di *upgrading* di biocombustibili e riduzione dell’impatto ambientale”, tra i processi di maggiore rilevanza e potenzialità è stata considerata la possibilità di produrre CH₄ da *syngas* prodotto da gassificazione di biomassa.

Come noto, in tali processi il gas prodotto presenta rapporti H₂/CO inferiore a quelli indicati dalla stechiometria della reazione di metanazione.

La sintesi del metano si basa sulle reazioni di idrogenazione degli ossidi del carbonio, CO e CO₂, secondo la stechiometria delle reazioni riportate di seguito:



da cui si desume che la produzione di metano da CO e CO₂ richiede gas con rapporti H₂/CO_x rispettivamente di 3:1 e di 4:1, e dunque un gas di sintesi con un elevato contenuto di idrogeno.

Rispetto alla stechiometria delle due reazioni di idrogenazione, i gas prodotti dalla gassificazione della biomassa in generale non hanno un rapporto H₂/CO_x ottimale. Considerando i processi di gassificazione condotti con diversi agenti gassificanti, il rapporto H₂/CO raggiunge al più un valore massimo di circa 2 [1-4], pertanto per poter produrre metano da questi gas, preliminarmente allo stadio di conversione in prodotto, è richiesto uno stadio di aggiustamento della composizione.

In Tabella 1 viene presentato, a titolo esemplificativo, un confronto sulla composizioni dei gas secchi ottenuti da gassificazione di biomassa utilizzando i tre principali agenti gassificanti: aria, ossigeno e vapore.

Tabella 1. Composizione rappresentativa di gas di gassificazione di biomassa

Agente Gassificante	Composizione gas (% _v , secco)						H ₂ /CO ^{a)}	H ₂ /CO ₂ ^{a)}
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	C ₂ H ₄		
Aria	9-10	12-15	14-17	2-4	56-59	< 1	0.70	0.61
Ossigeno	30-34	30-37	25-29	4-6	2-5	< 1	0.96	1.19
Vapore	32-41	24-26	20-22	10-12	2-5	2-3	1.46	1.74

a) Valore calcolato sulla base dei valori medi dell’intervallo del rispettivo componente gassoso

L’aggiustamento della composizione del gas prodotto è richiesta non soltanto dalla stechiometria della reazione, ma anche per mantenere attivi i catalizzatori che si impiegano per favorire la cinetica del processo. Tipicamente questi catalizzatori si basano sull’impiego del nichel; in presenza di alti contenuti di ossidi di carbonio nel gas questi materiali tendono a ricoprirsi di specie carboniose e a disattivarsi piuttosto velocemente. [5-8]

Una strada perseguibile per aumentare il rapporto H₂/CO ai valori richiesti dalla stechiometria delle reazioni di metanazione è quella dell’arricchimento interno in H₂ attraverso la reazione di *Water Gas Shift* (WGS). Secondo questa modalità, la CO viene fatta reagire con H₂O a produrre H₂ e CO₂:



la reazione viene tipicamente condotta a temperature nell’intervallo 300 – 500 °C e in presenza di catalizzatori a base di ossidi di ferro. [9, 10]

Nel caso si consideri un gas di gassificazione da biomassa, come anche indicato in Tabella 1, il gas da arricchire in H₂ contiene già in partenza una quantità rilevante di CO₂. Poiché la reazione di WGS avviene con formazione di H₂ e CO₂ in rapporto molare, l’aggiustamento interno della composizione del gas attraverso questa reazione può avvenire solo rispetto al CO, ma non alla CO₂.

Volendo dunque produrre CH₄ idrogenando sia il CO sia la CO₂, la reazione di WGS non è sufficiente da sola a produrre una miscela con un contenuto di H₂ ottimizzato per entrambe le conversioni. Inoltre la simultanea

presenza nella miscela gassosa di partenza sia di H_2 , sia di CO_2 , ha effetti limitanti sul risultato finale della reazione di WGS.

A fronte di ciò e allo scopo di ottenere un gas finale con una composizione quanto più adatta possibile alla sua conversione in metano, per l'aggiustamento della composizione del gas si è deciso di condurre la reazione di WGS in presenza di sorbenti per la cattura di CO_2 .

Questa modalità ha infatti il vantaggio di rimuovere la CO_2 e al contempo favorire la reazione di WGS spostandone l'equilibrio di reazione verso la formazione dell' H_2 . Inoltre, a differenza dei processi industriali, più noti e consolidati, di rimozione della CO_2 per lavaggio con solvente [11-13], la rimozione di CO_2 con sorbenti presenta il vantaggio di condurre l'*upgrading* del gas senza dover abbassare troppo la temperatura e perdere così parte del calore sensibile della corrente gassosa.

Attraverso l'uso dei sorbenti la rimozione della CO_2 può invece essere condotta mantenendo la temperatura del gas a valori più confrontabili con quelli della reazione di metanazione. [14-15]

In tale direzione, alcuni dei materiali più promettenti sono i sorbenti idrotalcitici Mg/Al, così come anche quelli a base Ca/Al e Mg/Ca/Al [16-17]. In ragione della specifica modalità con cui ciascun materiale interagisce con la CO_2 durante la fase di cattura, e delle specie che si formano, questi sorbenti possono essere impiegati su correnti a temperatura di 300 - 400 °C per i primi, e fino a 600 °C per quelli contenenti Ca.

Presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi de L'Aquila (UnivAQ) sono stati sintetizzati diversi campioni per ciascuna delle suddette tipologie. Sulla base di test preliminari di screening, dei più promettenti ne sono stati forniti ai laboratori Enea di Trisaia adeguati quantitativi per la conduzione su piccola scala di test di WGS e simultanea cattura di CO_2 .

Con l'attività descritta nel presente rapporto si è inteso verificare il comportamento di questi sorbenti in relazione ad un loro impiego in un processo di gassificazione di biomassa condotto a pressione atmosferica e utilizzando una miscela ossigeno/vapore come agente gassificante.

Accanto ai sorbenti di sintesi, nella sperimentazione è stato incluso anche un sorbente commerciale opportunamente modificato per ottenere la massima capacità di cattura verso la CO_2 .

2 Sorbenti testati e set-up sperimentale

I sorbenti sperimentali sono stati preparati presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università de L'Aquila e dettagli sulla procedura di preparazione e sulle caratteristiche di questi materiali sono riportati nel rapporto "Studio di sorbenti sperimentali per la cattura di CO₂ da correnti gassose multicomponente".

Il sorbente commerciale è stato invece modificato presso i laboratori chimici del CR Enea Trisaia. A tal fine, quantitativi del *Pural MG70* pretrattati in muffola a 400 °C sono stati impregnati con una soluzione di K₂CO₃ fino a raggiungere un contenuto finale del 22%p [18], seguendo la modalità della incipiente umidità (IWI) [19, 20]. Il sorbente impregnato è stato quindi seccato a 120 °C *overnight* e successivamente trattato in muffola a 400 °C fino a peso costante.

In Tabella 2 è riportato l'elenco dei sorbenti utilizzati ed una descrizione delle principali caratteristiche di preparazione e impiego.

Tabella 2. Denominazione dei campioni, elenco sorbenti e condizioni operative dei test

Nome	Descrizione	Temperatura test
HT1	Sorbente a base di Mg e Al (idrotalcite), essiccata a 120 °C per 24h.	400 °C
HT1K	Idrotalcite HT1, essiccata a 120°C per 24h, calcinata a 450 °C per 24h, impregnata con K ₂ CO ₃ (20%p finale) ed essiccata a 120°C per 24h	400 °C
HT2	Sorbente a base di Ca e Al (idrocalumite), essiccata a 120°C per 24h	400 °C, 600 °C
HT3	Sorbente a base di Mg, Ca e Al (idrotalcite), essiccata a 120°C per 24 h	400 °C, 600 °C
HT3K*	Idrotalcite HT3, essiccata a 120°C per 24h, impregnata con il 20% in peso di K ₂ CO ₃ e di nuovo essiccata a 120°C per 24h	400 °C
HT3K	Idrotalcite HT3, essiccato a 120°C per 12h, calcinato a 700°C per 8h, impregnata con K ₂ CO ₃ (20%p finale) ed essiccata a 120°C per 24h	400 °C, 600 °C
PMG70/K	Idrotalcite commerciale PMG70, pretrattata a 400°C, impregnata con K ₂ CO ₃ (22%p finale) e preattivata a 400°C.	400 °C

Sulla base dei risultati conseguiti in prove di laboratorio condotte nella scorsa annualità presso i laboratori dell'Università de L'Aquila e di Enea-Trisaia, per i sorbenti considerati sono state condotte prove di *water gas shift* in presenza di simultanea cattura di CO₂ a due diverse temperature: 400 °C e 600 °C. La prima è stata scelta sulla base delle caratteristiche dei sorbenti del tipo Mg/Al, la seconda sulla base delle caratteristiche dei sorbenti contenenti Ca.

2.1 Preparazione reattore e pre-attivazione sorbente

Le prove di cattura CO₂ sono state eseguite adottando il *set-up* definito sulla base di dati di letteratura e di test condotti in un precedente studio, ovvero prove a 'freddo' condotte a temperatura ambiente e prove a 'caldo' condotte alla temperatura di 400 °C. [21]

Tutti i test sono stati condotti in un reattore metallico realizzato in acciaio AISI 316, di diametro 1,5 cm e altezza 26 cm, quest'ultima sufficiente a contenere il significativo aumento di volume osservato per alcuni materiali in conseguenza del passaggio del sorbente dalla forma attiva alla forma carbonatata.

Per portare il sorbente alla temperatura di prova, il reattore è stato alloggiato in un forno a riscaldamento elettrico con regolazione di potenza.

In un tipico test di cattura CO₂, nel reattore sono stati 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 è stato predisposto un sottile strato di lana di quarzo ed uno di sola olivina (~ 1 g).

In ciascun test la prova di adsorbimento CO₂ 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° o 700 °C, dipendentemente dal tipo di sorbente e dal tipo di test; la pre-attivazione è stata poi completata in reattore sotto corrente di N₂ monitorando la composizione del gas in uscita.

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 gas inerte (N₂) alimentato a 40 mL/min. Portato in temperatura il sorbente, al reattore è stata poi mandata una corrente 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 gas cromatografo 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. A questo punto il sorbente può considerarsi nella sua massima capacità captante e dunque pronto per il test di WGS con la miscela gassosa CO/H₂O.

2.2 Test di water gas shift e simultanea cattura di CO₂.

Le prove di WGS sono state condotte utilizzando una corrente di CO/H₂O preparata diluendo opportunamente un gas CO/Ar di composizione certificata (60:40 %v) con N₂ e umidificando la miscela risultante facendola passare attraverso un saturatore di umidità termostato alla temperatura di 70 °C.

In Tabella 3 sono riportate la composizione del gas secco e le condizioni di riferimento a cui sono stati condotti i test di WGS in presenza di sorbenti per la cattura della CO₂.

Tabella 3. Condizioni sperimentali test di WGS in presenza di cattura CO₂

Parametro		Water gas shift <i>in-situ</i>
Composizione Gas Secco (%v)	N ₂	70-72
	CO	13-15
	Ar	11-13
Acqua (%v)		30
P (atm)		1
T (°C)		400, 600 °C

Nello schema di Figura 1 viene rappresentata la configurazione sperimentale adottata per la conduzione delle prove a caldo con i sorbenti elencati in Tabella 2. Tale schema è stato adottato sia per le prove condotte a 400 °C, sia per le prove condotte a 600°C.

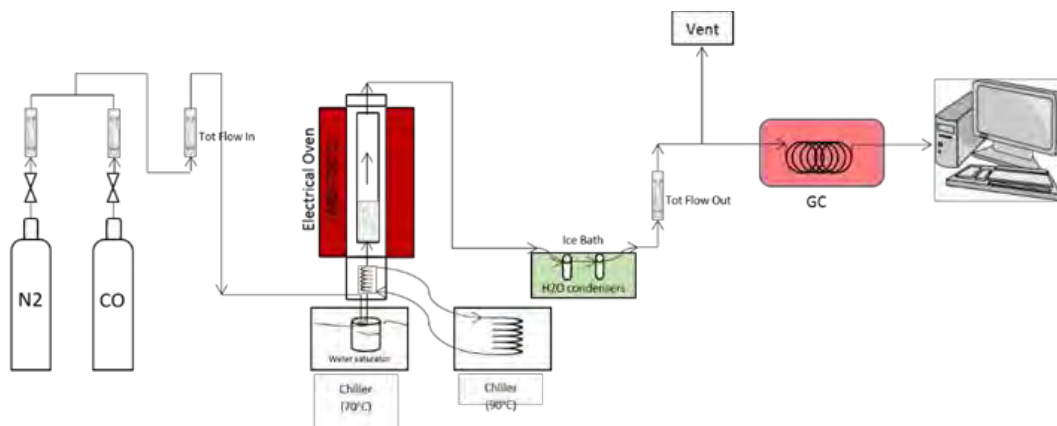


Figura 1. Set-up sperimentale per prove in temperatura di cattura CO₂ con sorbente

Per seguire l'azione del sorbente sulla reazione di WGS, il gas all'uscita del reattore è stato anidrificato e monitorato in continuo con un gas cromatografo (GC) per la misura di CO, CO₂ ed H₂. La variazione della composizione del gas è stata seguita sia nella fase di adsorbimento, sia nella fase di desorbimento. Sulla base delle analisi al GC, la prova di adsorbimento è stata ritenuta completa quando i tre 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 Adsorbimento con miscela CO/H₂O

3.1 Test su Pural MG70 attivato con K₂CO₃

Questo test è stato condotto al fine di acquisire la curva di processo per il sorbente *Pural MG70* attivato con K₂CO₃ nelle specifiche condizioni di esercizio adottate e poterne fare quindi il confronto con i sorbenti di sintesi.

In Figura 2 viene riportato l'andamento della composizione del gas in uscita dal reattore al procedere dell'alimentazione del mix CO/H₂O.

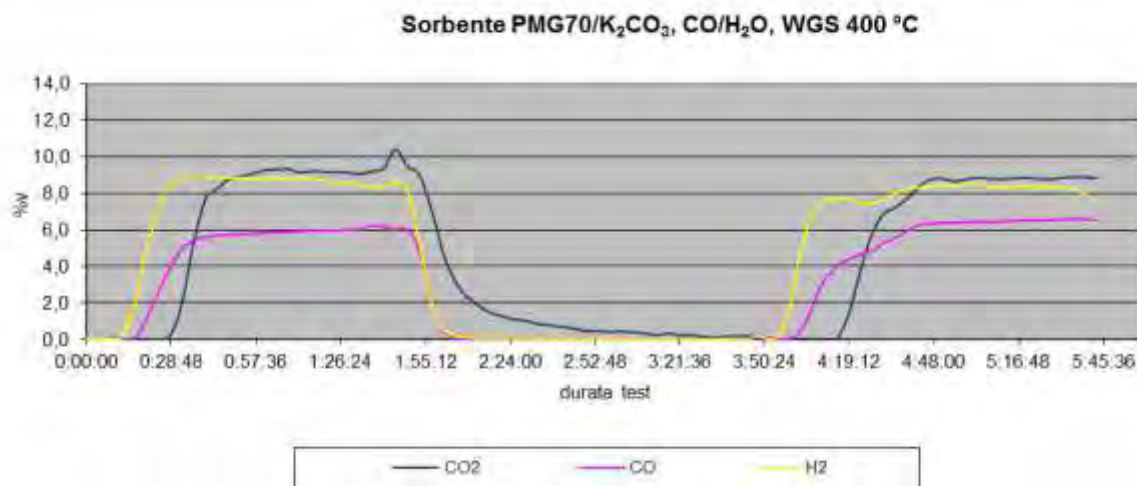


Figura 2. Curva di WGS e adsorbimento CO₂ su PMG70/K₂CO₃ attivato termicamente. Miscela di alimentazione CO/H₂O

L'analisi GC dei gas indica che nelle condizioni di processo selezionate, la reazione di WGS si instaura. E' infatti presente il segnale dell'H₂ che nelle condizioni in esame può prodursi solo attraverso la reazione di WGS. Dall'andamento delle composizioni dei gas l'attività captante del sorbente è chiaramente evidenziata dal fatto che la CO₂ comincia ad apparire nel gas in uscita dal reattore con notevole ritardo rispetto ai tempi di comparsa dell'H₂ e del CO. L'H₂ è il primo gas visibile; la CO compare poco dopo segno che non tutto il CO alimentato nel mix all'ingresso viene shiftato a CO₂ ed H₂.

La CO₂ comincia a risultare visibile nel gas in uscita dal reattore dopo circa 30 min dall'avvio dell'alimentazione del mix al reattore. Poiché in questa fase tutta la CO₂ che si forma viene catturata dal sorbente, mentre parte del CO alimentato rimane nella corrente in uscita dal reattore si può desumere che nelle condizioni in esame la reazione di *shift* appare essere sotto controllo di fattori cinetici piuttosto che termodinamici. Man mano che il gas viene alimentato al reattore, il sorbente va gradualmente saturandosi fino al punto in cui la CO₂ che si forma dalla reazione di WGS comincia a rimanere tutta nella corrente gassosa. Il sistema raggiunge quindi la condizione di plateau in cui, come atteso sulla base della stechiometria della reazione e a meno dell'incertezza sul dato sperimentale, il gas presenta composizione uguale di H₂ e CO₂.

Confermata la condizione generale di plateau, al fine di verificare la riproducibilità del comportamento del sorbente, dopo 1 ora e 50 min dall'avvio della prova, le condizioni al reattore vengono modificate per adottare quelle di rigenerazione del sorbente. A tal fine viene interrotta l'alimentazione del CO e contemporaneamente viene aumentata la portata di azoto inviato al sorbente da 40 mL/min a 70 mL/min. L'aumento della portata di N₂ determina anche un aumento della portata dell'H₂O nella corrente in ingresso al reattore. In accordo con il comportamento dei sorbenti idrotalcitici, l'aumento dell'H₂O induce un rilascio della CO₂ catturata nella fase precedente. Questo comportamento si riscontra in Figura 2 nei punti successivi (> 1h:50min) caratterizzati da un iniziale repentino aumento della concentrazione della CO₂ cui fa seguito poco dopo un andamento di graduale riduzione. Parallelamente, a causa della sospensione del CO nella miscela di alimentazione, anche H₂

e CO mostrano degli andamenti in diminuzione della %v, tuttavia poiché per questo gas non vi è alcun rilascio da parte del sorbente, il loro decadimento è molto più rapido.

La rigenerazione viene portata avanti fino a quando la % CO₂ nel gas non si riduce a valori molto bassi (<0,1%v) a questo punto, la portata di N₂ viene nuovamente portata a 40 mL/min. Verificata la stabilità del sistema per circa 30 min, si dà inizio al secondo ciclo alimentando nuovamente il mix CO/H₂O alle portate adottate nel primo. Il test viene quindi protratto fino a stabilizzazione del secondo plateau.

In Figura 2 sono ben riconoscibili i profili delle concentrazioni dei gas nei due cicli che dal confronto appaiono molto simili.

3.2 Test su sorbente idrotalcitico HT1

Il sorbente HT1 è un sorbente idrotalcitico con rapporto Mg:Al di 2:1. Questo sorbente è stato testato sia nella forma tal quale, sia nella forma impregnata con K₂CO₃ (HT1K).

In Figura 3 sono messe a confronto le curve di composizione gas (CO, CO₂ e H₂) all'uscita del reattore e al procedere dell'alimentazione del mix CO/H₂O.

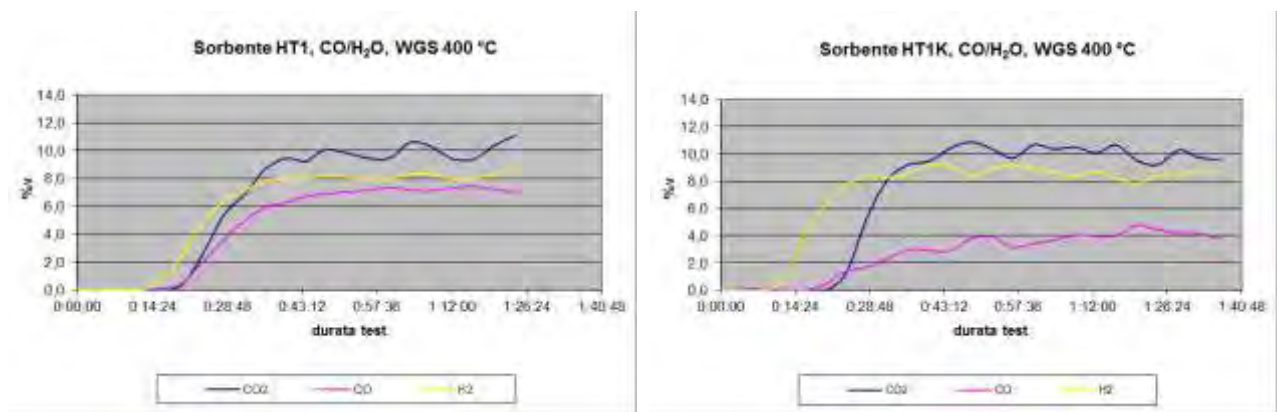


Figura 3. Curva di adsorbimento CO₂ su HT1 e HT1K pre-attivati termicamente. Miscela di alimentazione CO/H₂O

In entrambi i casi la comparsa di H₂ nel gas in uscita del reattore rende chiaro l'instaurarsi della reazione di WGS. Risulta evidente anche un certo grado di capacità sorbente dei due materiali giacché CO e CO₂ appaiono nel mix in uscita in ritardo rispetto all'H₂. Come atteso sulla base dello studio di caratterizzazione in TGA condotto presso l'Università de L'Aquila (report RdS/2013/179), l'impregnazione con K₂CO₃ ne aumenta la capacità, come evidenziato dal ritardo della comparsa della CO₂ e del CO nel gas in uscita rispetto all'H₂, sebbene nelle condizioni testate l'incremento rispetto al sorbente tal quale risulta moderato (12 min vs 8 min). In entrambi i sorbenti, raggiunta la condizione di plateau, il contenuto di CO₂ nel gas risulta leggermente superiore al contenuto di H₂. Tale risultato è probabilmente una conseguenza del fatto che una parte del CO alimentato disproporziona secondo la reazione di Boudouard (3), producendo carbonio e CO₂.



3.3 Test su sorbente idrotalcitico HT2. Test a 400 e a 600 °C

Il sorbente HT2 è caratterizzato dagli elementi calcio e alluminio (Ca:Al/2:1). Per le valutazioni rispetto alla reazione di WGS è stato testato sia a 400 °C, sia a 600 °C, dopo opportuna pre-attivazione secondo la procedura adottata per i sorbenti Mg/Al nel primo caso e a 700 °C nel secondo.

In Figura 4 vengono messi a confronto gli andamenti dei gas in uscita dal reattore, al procedere dell'alimentazione del mix, nel test condotto a 400 °C e a 600 °C, rispettivamente.

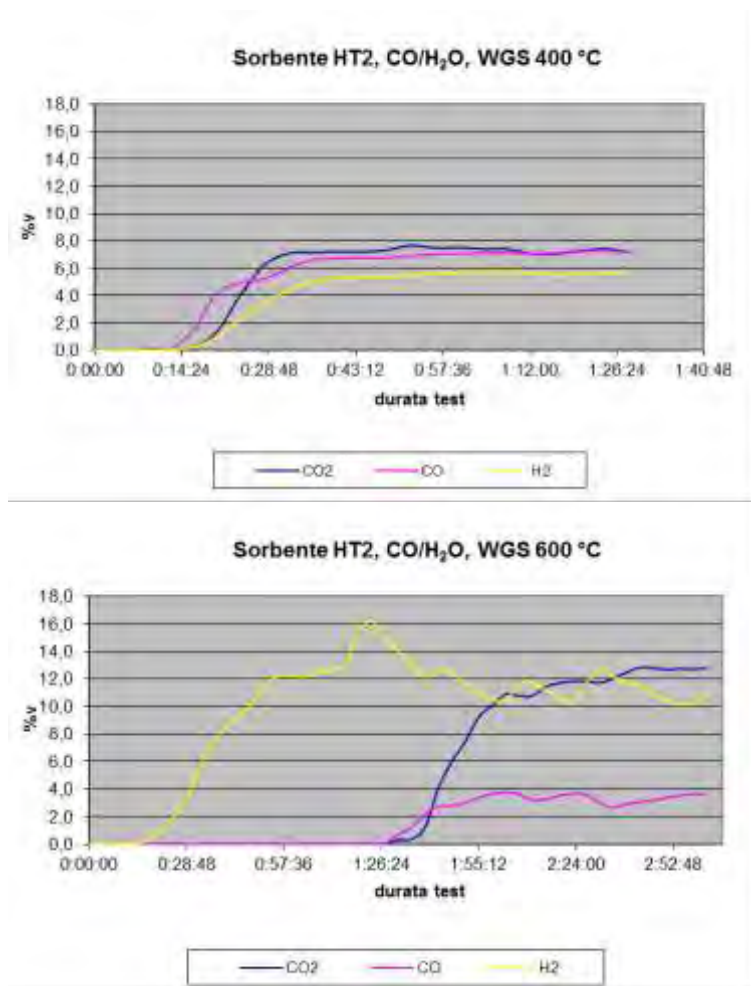


Figura 4. Curve di adsorbimento CO₂ su HT2. Miscela di alimentazione CO/H₂O; temperatura test: 400 e 600 °C

L'andamento dei gas relativo al test a 400 °C indica chiaramente che la reazione di WGS si instaura, ma non si evidenziano effetti riconducibili alla presenza del sorbente. A differenza dei sorbenti Mg/Al, nel caso del sorbente HT2, l'H₂ appare nella miscela di reazione successivamente al CO, e contemporaneamente alla CO₂. Questo andamento indica che la reazione di *shift* ha luogo, ma solo una frazione del CO alimentato viene convertito in H₂ e CO₂. Rispetto ai precedenti test viene dunque a mancare sulla reazione di WGS l'effetto della "azione di massa" (equilibrio di *Le Chatelier*) di spostamento della reazione verso la formazione dei prodotti quale conseguenza della sottrazione della CO₂ all'equilibrio di reazione.

Dall'andamento delle curve si evince anche che la reazione di WGS non è la sola ad aver luogo. Allo stato stazionario infatti il gas mostra un contenuto di CO₂ superiore a quello dell'H₂, indicando quindi che una parte del CO alimentato dà anche luogo a reazione di disproporzione, portando alla formazione di ulteriore CO₂ attraverso la reazione di Boudouard (3).

Nel caso del test condotto a 600 °C, la presenza del sorbente sulla reazione di WGS è nettamente diversa. In questo secondo caso infatti l'effetto "sorption enhanced" dovuto alla presenza del sorbente appare netto e persistente, segno che la preattivazione del sorbente a 700 °C è più efficace di quella a 400 °C in presenza di corrente umida di N₂. L'H₂ appare come primo gas nel mix in uscita dal rettore e tale rimane per circa 1 h e 30 min dall'avvio dell'alimentazione del mix CO/H₂O. Dopo questo intervallo di tempo, il sorbente va via via riducendo la sua capacità sorbente e dopo circa 2 ore si stabilizza intorno alla condizione di plateau in cui i tre componenti, H₂, CO e CO₂ oscillano intorno a valori medi. Causa ampie oscillazioni nelle composizioni dei gas, non è possibile capire dai trend dei gas se sia presente anche in questo caso, e quanto significativa, la reazione di Boudouard.

3.4 Test su sorbente idrotalcitico HT3. Test a 400 e a 600 °C

Il sorbente HT3 è un sorbente contenente sia Mg sia Ca. Nelle prove in esame, questo materiale è stato testato sia nella forma tal quale, sia nella forma impregnata con K₂CO₃ per verificarne l'effetto migliorativo di questo additivo. Il sorbente è stato testato anche rispetto alla procedura di pre-attivazione, ovvero a 400 °C e sotto corrente umida di N₂, e a 700°C.

In Figura 5 vengono messi a confronto i trend dei gas ottenuti conducendo le prove di *sorption enhanced water gas shift* condotte a 400 °C, mentre in Figura 6 vengono messi a confronto i corrispondenti andamenti acquisiti sulle prove condotte a 600 °C.

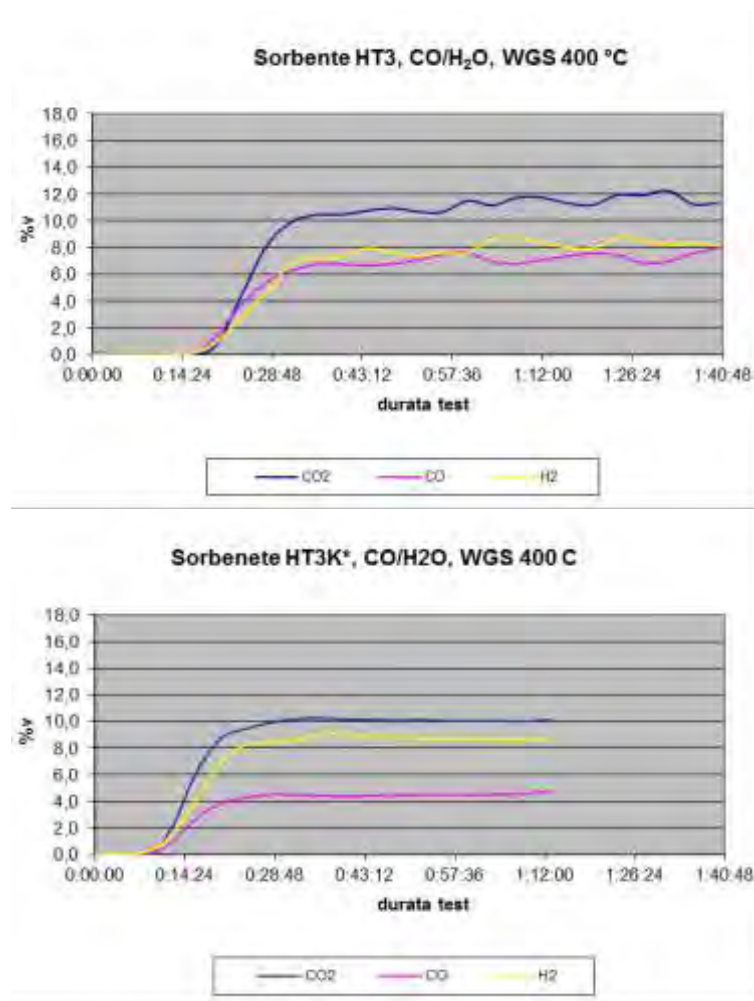


Figura 5. Curve di captazione CO₂ su sorbente HT3 e HT3K*. Miscela di alimentazione CO/H₂O, 400 °C

Il confronto tra HT3 e HT3K* sulle prove condotte a 400 °C mostra una capacità captante verso la CO₂ minima, infatti l'analisi cromatografica dei gas in uscita dal reattore mostra una comparsa dei tre gas praticamente simultanea, indice che la reazione di WGS si è instaurata, ma il sorbente non rimuove CO₂. Differenze si osservano invece al procedere dell'alimentazione del mix al reattore. A parità di condizioni in alimentazione, nel tempo si osserva che con il sorbente HT3, la concentrazione tra H₂ e CO₂ si discostano, con la CO₂ significativamente più alta del contenuto di H₂, indicando così che nelle condizioni del test, oltre alla reazione di WGS, ha luogo probabilmente anche la reazione di Boudouard.

Anche nel test condotto con il sorbente HT3K*, si osserva un comportamento analogo, ovvero un graduale scostamento nel gas prodotto tra il contenuto di H₂ e la CO₂, differenza che poi si stabilizza una volta che il sistema si è portato nelle condizioni stazionarie. Tuttavia nel test con HT3K*, le differenze tra H₂ e CO₂, appaiono più contenute di quelle riscontrate nel caso del test condotto con HT3, segno che evidentemente con il sorbente impregnato, la reazione di Boudouard è meno favorita.

Le prove condotte a 600 °C mostrano per il sorbente HT3 un comportamento nettamente diverso da quello osservato nel test condotto a 400 °C.

Dopo pre-condizionamento a 700 °C, alimentando al reattore il mix CO/H₂O, il sorbente manifesta una netta e notevole capacità di captazione della CO₂ che, analogamente al sorbente HT2, si protrae per circa 1 h e 30 min dall'avvio dell'alimentazione della miscela di reazione al reattore.

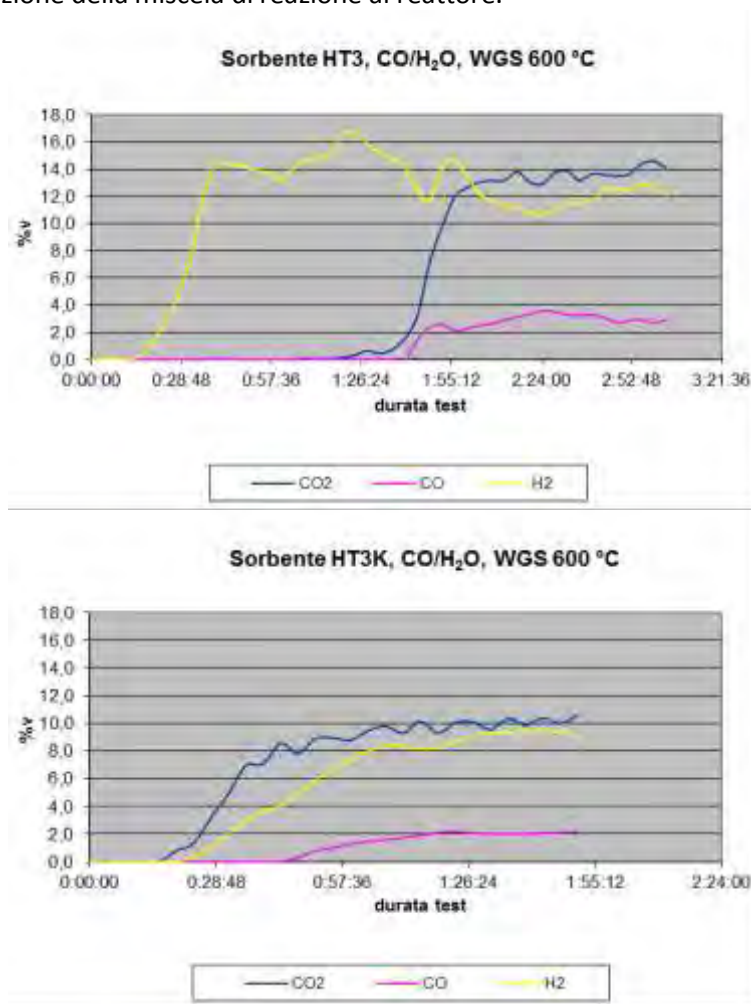


Figura 6. Curve di captazione CO₂ su sorbente HT3 e HT3K. Miscela di alimentazione CO/H₂O, 600 °C

Tale capacità sembra invece assente nel sorbente HT3K, ovvero il sorbente preparato dall'HT3 per impregnazione con K₂CO₃ dopo calcinazione a 700 °C. In questo secondo materiale, la capacità sorbente non risulta più rilevabile e dal confronto del contenuto di CO₂ rispetto a quello dell'H₂, si desume che accanto alla reazione di WGS, comincia ad essere visibile anche quella di Boudouard (%CO₂ > %H₂).

4 Conclusioni

Nel presente lavoro sono stati esaminati sorbenti per la cattura di CO₂ di diversa natura, contenenti elementi quali l'Mg, il Ca e l'Al. Sulla base della specifica natura dei sorbenti preparati e di prove preliminari condotte in precedenti screening, i materiali sono stati testati verso la reazione di *water gas shift* per verificare la possibilità di favorire simultaneamente l'arricchimento in H₂ e la riduzione di CO₂ in un gas di gassificazione di biomassa e poterne così aggiustare la composizione fino ad arrivare ad un rapporto H₂/CO desiderato, adatto alla successiva conversione del gas in metano.

A tal fine i sorbenti sono stati testati con un mix di alimentazione CO/H₂O a due diverse temperature: 400 °C e 600 °C. I risultati conseguiti nei due tipi di prove hanno indicato che i sorbenti Mg/Al attivati con K₂CO₃ sono quelli con le prestazioni migliori rispetto alla reazione di WGS condotta a 400 °C. Tra sorbente sperimentale (HT1) e sorbente commerciale modificato PMG70, quest'ultimo appare essere il preferibile. A questa temperatura i sorbenti contenenti Ca non risultano invece essere attivi.

Viceversa, i sorbenti contenenti Ca, si sono confermati quelli con le prestazioni migliori nei test a 600 °C se pre-attivati termicamente a temperatura di 700 °C. A differenza dei sorbenti di tipo Mg/Al, per questi, l'impregnazione porta ad una significativa riduzione della capacità sorbente.

Considerando l'impiego per l'aggiustamento del rapporto H₂/CO e la successiva conversione in metano, nell'insieme i risultati indicano che i migliori candidati risultano essere il PMG70/K₂CO₃, per un processo condotto a temperatura di 400 °C, mentre i sorbenti HT2 ed HT3 risultano essere i candidati migliori per un processo da condursi a temperatura superiore.

5 Riferimenti bibliografici

1. N. Couto, A. Rouboa, V. Silva, E. Monteiro, K. Bouziane, "Influence of the biomass gasification processes on the final composition of syngas", *Energy Procedia* 36 (2013), pp. 596 – 606
2. C. Pfeifer, "In-Situ CO₂ Capture in a Dual Fluidized Bed Biomass Gasifier. Experiences in pilot and demonstration mode", 4th International Workshop on In-Situ CO₂ Removal, Imperial College London, U.K., July 7-8, 2008
3. H. Boerrigter and R. Rauch, "Review of applications of gases from biomass gasification", ECN-RX--06-066, June 2006
4. U. Zuberbühler, "Gasification of biomass – an overview on available technologies", 1st European Summer School on Renewable Motor Fuels, Birkenfeld, Germany, 29 – 31 August 2005
5. C. H. Bartholomew, "Mechanisms of catalyst deactivation", *Applied Catalysis A: General*, 212 (2001), pp. 17–60
6. C. Mirodatos, H. Praliaud, M. Primet, "Deactivation of Nickel-based catalysts during CO methanation and disproportionation", *Journal of Catalysis*, 107 (2), 1987, pp. 275–287.
7. M. C.J. Bradford, M. A. Vannice, "Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity", *Applied Catalysis A: General*, 142 (1996), pp. 73-96
8. J. Sehested, S. Dahl, J. Jacobsen, J. R. Rostrup-Nielsen, "Methanation of CO over Nickel: Mechanism and Kinetics at High H₂/CO Ratios", *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (6), 2005, pp. 2432–2438
9. R. J. Byron Smith, L. Muruganandam, S. S. Murthy, "A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8 (2010)
10. C. Rhodes, G.J. Hutchings a, A.M. Ward, "Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary", *Catalysis Today*, 23 (1995), pp. 43-58
11. A. B. Rao and E. Rubin, "A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control", *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002), pp. 4467-4475
12. B. P. Mandal, M. Guhab, A. K. Biswasb, S. S. Bandyopadhyaya, "Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: modeling of absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions", *Chemical Engineering Science*, 56 (2001), pp. 6217–6224
13. D. P. Hagewiesche, S. S. Ashour, H. A. Al-Ghawas and O. C. Sandall, "Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of monoethanolamine and n-methyldiethanolamine", *Chemical Engineering Science*, Vol. 50, No. 7, 1995, pp. 1071-1079
14. J. Sehested, S. Dahl, J. Jacobsen, and J. R. Rostrup-Nielsen, "Methanation of CO over Nickel: Mechanism and Kinetics at High H₂/CO Ratios", *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005), pp. 2432-2438
15. J. R. H. Ross, "Metal Catalysed Methanation and Steam Reforming", G.C. Bond and G. Webb (eds.), *Catalysis Royal Society of Chemistry (London) Specialist Periodical Report*, Vol. 7 (1985), pp.1-45.
16. Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong and A. Borgna, "CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends", *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, pp. 42-55
17. A. Zhenissova, F. Micheli, L. Rossi, S. Stendardo, P.U. Foscolo, K. Gallucci, "Experimental evaluation of Mg- and Ca-based synthetic sorbents for CO₂ capture", *Chem. Eng. Res. Des.*, Vol. 92 (4), 2014, pp. 727–740

18. 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
19. 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
20. 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.
21. 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