



Ricerca di Sistema elettrico

## Produzione di SNG da biomassa: studio di catalizzatori di metanazione nella conversione del gas di gassificazione

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

PRODUZIONE DI SNG DA BIOMASSA: STUDIO DI CATALIZZATORI DI METANAZIONE NELLA CONVERSIONE DEL GAS DI GASSIFICAZIONE

F. Nanna, A. Villone, R. Agostini, C. Canneto, 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, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 PRODUZIONE DI METANO DA GAS REALE DI GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE .....	6
2.1 PRODUZIONE DI GAS REALE DA GASSIFICAZIONE DI BIOMASSA.....	6
2.2 SETUP SPERIMENTALE PER LA PRODUZIONE DI CH <sub>4</sub> DA GAS REALE DI GASSIFICAZIONE BIOMASSA .....	7
3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	9
4 CONCLUSIONI.....	12
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	13

## Sommario

In accordo con le finalità della linea di attività denominata “Ottimizzazione del processo di produzione di biometano sull’impianto pilota di metanazione BIOSNG”, finalizzata allo sviluppo di un processo di produzione di metano da gas di gassificazione di biomasse (BioSNG), sono state condotte prove di metanazione utilizzando gas reale e catalizzatori sperimentali. Nel presente rapporto vengono riportati i risultati conseguiti nella conversione di gas reale secondo l’approccio che prevede un arricchimento preliminare in H<sub>2</sub> della corrente gassosa attraverso l’integrazione di uno stadio di *Sorption Enhanced Water Gas Shift* (SEWGS). Al fine di verificare la flessibilità del processo al grado di arricchimento in H<sub>2</sub> della corrente gassosa prodotta, le prove sono state condotte a partire da un gas con un contenuto di H<sub>2</sub> sufficiente alla conversione sia di CO, sia di CO<sub>2</sub>. Il contenuto di H<sub>2</sub> è stato quindi gradualmente ridotto fino ad arrivare alla prova di metanazione con gas tal quale umidificato ad un contenuto di H<sub>2</sub>O pari al 40 %v. Quest’ultima prova è stata scelta al fine di valutare la possibilità di un aggiustamento *in situ* della composizione del gas attraverso la reazione di WGS.

I catalizzatori sperimentali utilizzati sono stati sviluppati presso il Dipartimento di Chimica Industriale dell’Università di Bologna e forniti in forma granulare, di dimensioni 1 ÷ 2 mm. Per uno studio più esaustivo sulla conversione del gas reale in metano nelle situazioni sopra considerate, accanto ai catalizzatori sperimentali è stato incluso anche un catalizzatore commerciale. Tutte le prove sono state condotte lavorando a pressione di 25 bar<sub>a</sub> e temperatura nell’intervallo 350 - 490 °C (variabile a seconda delle condizioni della specifica prova).

I risultati acquisiti nella sperimentazione hanno indicato che sia con i catalizzatori sperimentali, Ni<sub>23,7</sub>Mg<sub>56,3</sub>Al<sub>20</sub> e Ni<sub>24</sub>Mg<sub>51</sub>Al<sub>25</sub>, sia con quello commerciale, la condizione più favorevole alla produzione di metano è chiaramente quella con il più alto contenuto di H<sub>2</sub>, condizione in cui sia CO sia CO<sub>2</sub> vengono idrogenati a CH<sub>4</sub>. Per le situazioni a contenuto di H<sub>2</sub> più basso, ma comunque superiore a quello richiesto per la metanazione del CO, si notano nel gas in uscita dal reattore residui sia di CO sia di CO<sub>2</sub>. Sul primo risulta efficace l’aggiunta di acqua che favorendo la reazione di WGS riduce il contenuto di CO ed aumenta quello dell’H<sub>2</sub>, d’altra parte dall’analisi dei risultati non si evince un corrispettivo aumento in CH<sub>4</sub>, ma solo un corrispettivo aumento in CO<sub>2</sub>. Questo cambiamento nella composizione del gas è comunque potenzialmente benefica poiché preserva il catalizzatore dal deposito di carbonio per disproporzione del CO non reagito. La situazione più sfavorevole rispetto alla produzione di metano appare invece quella in cui si tratta il gas reale tal quale umidificato ad un contenuto di H<sub>2</sub>O al 40 %v. Sebbene la termodinamica indicherebbe un gas stabile rispetto alla deposizione di carbonio solido, elaborazioni dei dati della prova per verifica sul bilancio di massa indicano perdite di carbonio dalla fase gassosa. Il risultato è stato poi confermato al recupero dei catalizzatori a fine prova, quando si è constatata la presenza di tali depositi. I quantitativi di carbonio comunque non sono stati tali da pregiudicare significativamente l’attività di nessuno dei tre catalizzatori. I test di controllo con miscela sintetica H<sub>2</sub> e CO (H<sub>2</sub>/CO >4,7) infatti hanno evidenziato una attività catalitica a fine prova confrontabile con quella riscontrata all’avvio del set di prove.

Nell’insieme, dal confronto dei risultati tra i due catalizzatori sperimentali non si sono evidenziate differenze di rilievo, ciò in accordo anche con quanto ottenuto presso i laboratori di UniBO in test condotti con gas di sintesi. Tali prove hanno infatti evidenziato che le differenze di prestazioni tra i due materiali si riducono all’aumentare della pressione di processo cui la metanazione viene condotta. I trend osservati per i due catalizzatori sperimentali rispetto alla conversione del gas al variare del grado di arricchimento in H<sub>2</sub>, sono stati riscontrati anche per il catalizzatore commerciale. Dal confronto sui risultati a plateau delle composizioni dei gas è di fatto emerso che, a parità di condizioni di preattivazione e di esercizio, i catalizzatori sperimentali hanno prestazioni leggermente superiori a quelle del commerciale.

## 1 Introduzione

Come noto i gas di gassificazione da biomassa hanno un contenuto di H<sub>2</sub> basso rispetto a quello richiesto dalla stechiometria delle reazioni di metanazione di CO e CO<sub>2</sub>.

La composizione del gas prodotto dalla gassificazione di biomassa dipende da vari fattori di processo quali: la biomassa di partenza, la temperatura di processo, l'agente gassificante utilizzato, l'uso di sorbenti per la cattura *insitu* di CO<sub>2</sub>, la tecnologia adottata. In generale comunque il gas che si produce ha un contenuto di H<sub>2</sub> insufficiente a consentire la produzione diretta di CH<sub>4</sub>. In accordo con la stechiometria delle reazioni di idrogenazione a CH<sub>4</sub> di CO e CO<sub>2</sub> (Eq. 1 e 2), la metanazione di CO richiede un rapporto molare H<sub>2</sub>/CO pari a 3, mentre quella della CO<sub>2</sub> un rapporto molare H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> pari a 4:



Nelle situazioni più favorevoli alla formazione di H<sub>2</sub>, ovvero quelle in cui la gassificazione prevede l'utilizzo di vapore come mezzo gassificante, il rapporto H<sub>2</sub>/CO arriva al più a 2, pertanto prima di poter convertire il gas in metano è richiesto un suo arricchimento in H<sub>2</sub>. Tale necessità in vero non è dettata solo dalle stechiometrie di reazione, ma anche da quella di preservare il catalizzatore impiegato per promuovere le cinetiche di conversione dall'avvelenamento da deposizione di carbone.

Nella presente linea di attività, finalizzata allo sviluppo di un processo per la produzione di BioSNG, è stata considerata la possibilità di conseguire l'arricchimento in H<sub>2</sub> del gas prodotto attraverso lo sviluppo di un processo a "secco" che prevede l'impiego di sorbenti per la cattura di CO<sub>2</sub> durante la promozione della reazione di WGS (processo SEWGS). Secondo tale approccio la corrente principale di gas prodotta per gassificazione di biomassa, dopo purificazione viene ripartita in due frazioni di cui una sottoposta al processo di SEWGS per la produzione di H<sub>2</sub> ed una mantenuta tal quale. Quest'ultima viene poi utilizzata per la conversione in metano dopo arricchimento in H<sub>2</sub> dalla prima [1, 2].

Finalità dell'attività descritta nel presente rapporto è stata quella di valutare la possibilità di produrre metano da gas di gassificazione di biomassa secondo l'approccio sopradescritto, considerando la conversione in metano da gas a diverso grado di arricchimento in H<sub>2</sub> e utilizzando catalizzatori sperimentali di metanazione più resistenti alla formazione di depositi di carbonio.

## 2 Produzione di metano da gas reale di gassificazione di biomasse

In accordo con le finalità del lavoro di verificare la possibilità di produrre metano attraverso un processo di gassificazione di biomassa che integra uno stadio di SEWGS per la cattura di CO<sub>2</sub> e simultanea reazione di *water gas shift*, la sperimentazione è stata condotta su un gas reale a contenuto variabile di H<sub>2</sub> per aggiunta esterna.

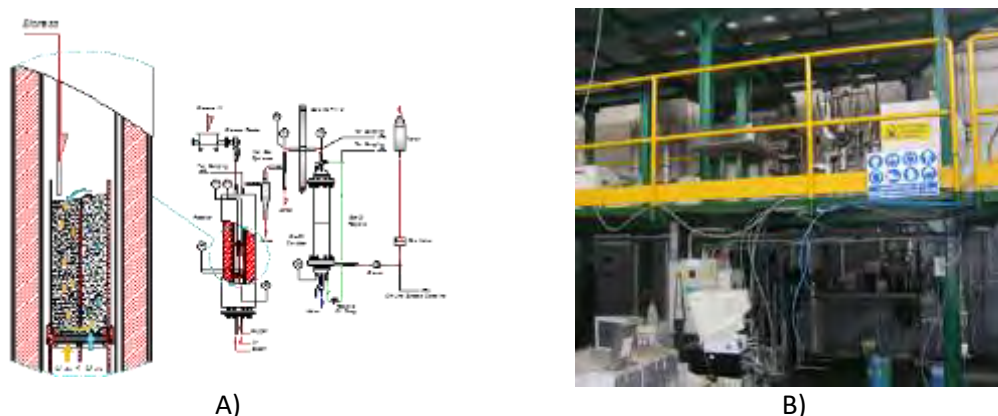
Le prove sono state avviate partendo da un contenuto di H<sub>2</sub> sufficiente alla conversione sia di CO che di CO<sub>2</sub>. Il contenuto di H<sub>2</sub> è stato quindi gradualmente ridotto fino ad arrivare alla prova di metanazione con gas tal quale, umidificato ad un contenuto di H<sub>2</sub>O del 40%v al fine di valutare la possibilità di un aggiustamento *in situ* della composizione del gas attraverso la reazione di WGS.

Tutte le prove sono state inoltre condotte utilizzando catalizzatori sperimentali sviluppati per essere più resistenti all'avvelenamento da deposizione di carbonio. Per uno studio più esaustivo sulla conversione del gas reale in metano, accanto ai catalizzatori sperimentali è stato incluso anche un catalizzatore commerciale. I catalizzatori sperimentali sono stati forniti dal Dipartimento di Chimica Industriale dell'Università di Bologna (UniBO), presso il quale nelle precedenti annualità sono state condotte attività di sviluppo e *testing* che hanno portato a selezionare come più promettenti per prove con gas reale, due catalizzatori sperimentali a base di nichel in *bulk* di ossidi di magnesio e alluminio. Tra altri parametri, lo screening è stato condotto studiando le prestazioni dei materiali prodotti al variare del carico di Ni e del rapporto M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> [3, 4]. A valle di tale studio, i più promettenti sono risultati in fine il Ni<sub>23,7</sub>Mg<sub>56,3</sub>Al<sub>20</sub> (M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>=4) e il Ni<sub>24</sub>Mg<sub>51</sub>Al<sub>25</sub> (M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>=3).

Per tener conto di un possibile sviluppo a scala significativa del processo, ovvero scala pre-commerciale in cui tipicamente i catalizzatori di metanazione sono utilizzati in forma di pellet, di questi catalizzatori sono stati forniti quantitativi in forma granulare, con particelle di dimensioni nell'intervallo 1 ÷ 2 mm.

### 2.1 Produzione di gas reale da gassificazione di biomassa

Le prove di valutazione dei catalizzatori sperimentali preparati da UniBO sono state condotte utilizzando il gas reale ottenuto ad un impianto di gassificazione prototipale O<sub>2</sub>/vapore di potenza termica 10 kW. L'impianto è basato sull'utilizzo di un reattore di gassificazione a ricircolo interno del letto di sabbia [5] e il gas è stato prodotto per gassificazione di gusci di mandorle. Per valutare effetti sulle prestazioni catalitiche della contaminazione residua a valle della purificazione, le prove sono state condotte su gas purificato. 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 metanazione descritte nel presente rapporto, il gas all'uscita dall'unità di lavaggio è stato compresso fino ad una pressione finale di circa 40-45 bar<sub>a</sub> e inviato a bombole di stoccaggio. In Tabella 1 sono riportate le condizioni operative al gassificatore, mentre nelle tabella 2 e sono riassunte le caratteristiche del gas prodotto:

**Tabella 1. Condizioni operative al reattore ICBBF per la gassificazione O<sub>2</sub>/vapore di gusci di mandorle**

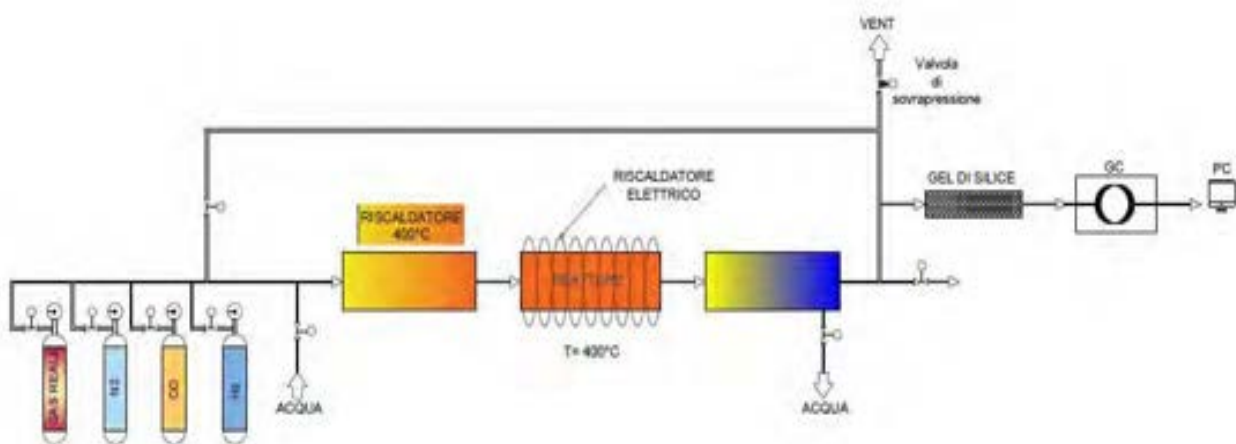
Parametri operativi	
Alimentazione Biomassa (kg <sub>ar</sub> /h)	1
Equivalence Ratio <sup>a)</sup> (ER; p/p)	0,3
Vapore/Biomassa (p/p)	0,5

a) l'ER è definito come il rapporto tra la quantità di O<sub>2</sub> effettiva e quella stechiometrica richiesta per la combustione completa della biomassa.

Tabella 2. Composizione gas reale da gassificazione O <sub>2</sub> /vapore di biomassa		Tabella 3. Contenuto contaminanti gas reale da gassificazione O <sub>2</sub> /vapore di biomassa	
Componente	%v (secco)	Contaminanti gas reale	
H <sub>2</sub>	25 ÷ 28	Benzene (mg/Nm <sup>3</sup> <sub>secco</sub> )	170 ÷ 175
CO	21 ÷ 23	Toluene (mg/Nm <sup>3</sup> <sub>secco</sub> )	3 ÷ 4
CO <sub>2</sub>	27 ÷ 29	Xileni (mg/Nm <sup>3</sup> <sub>secco</sub> )	1 ÷ 2
CH <sub>4</sub>	6 ÷ 7	Naftalene (mg/Nm <sup>3</sup> <sub>secco</sub> )	< 1
N <sub>2</sub>	13 ÷ 15	H <sub>2</sub> S (ppm <sub>v</sub> )	< 1
O <sub>2</sub>	< 2	CS <sub>2</sub> (ppm <sub>v</sub> )	< 1

## 2.2 Setup sperimentale per la produzione di CH<sub>4</sub> da gas reale di gassificazione biomassa

In Figura 2 è mostrato lo schema della configurazione d'impianto e delle condizioni operative adottate per la conduzione delle prove sopraelencate.



**Figura 2. Schema della configurazione d'impianto per la produzione di CH<sub>4</sub> da gas reale di gassificazione O<sub>2</sub>/vapore**

In accordo con lo schema in Figura 2, ciascuna linea di alimentazione del gas è fornita di valvola di regolazione portata, attivata con comando elettropneumatico. Per regolare la portata gas ai valori desiderati, sulla linea di alimentazione è installato un misuratore massico, il quale restituisce il valore misurato ad una unità di controllo, che a sua volta interviene sul pilotaggio della valvola regolatrice, fino al raggiungimento della

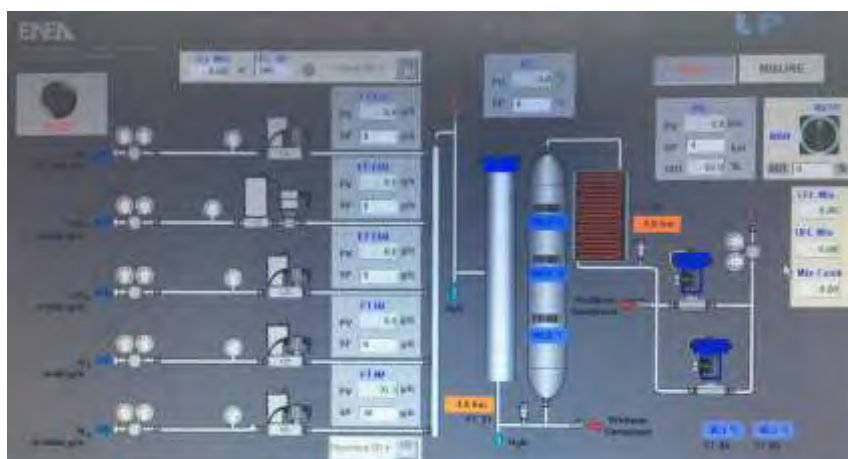
portata desiderata. L'acqua viene alimentata mediante una pompa HPLC della *Dionex (Mod. GPM Gradient Pump)*.

Il gas reale e l'H<sub>2</sub>O, prima di essere inviati al reattore di metanazione, attraversano una zona di preriscaldamento, tale da permettere all'acqua di passare in fase vapore e al gas di raggiungere la temperatura necessaria a far avvenire le reazioni.

Il reattore è realizzato in acciaio AISI 316 e durante l'esercizio è tenuto sotto riscaldamento per garantire una temperatura minima di reazione. Il riscaldamento del reattore è assicurato da un forno elettrico in grado di raggiungere temperature di 600 °C. Le temperature del reattore sono rilevate da due termocoppie poste una all'interno del reattore ed una in contatto con la sua parete esterna. All'interno del reattore, confinato da lana di roccia, è posizionato il catalizzatore, necessario per la reazione di metanazione.

All'uscita la miscela di gas attraversa un condensatore che ha lo scopo di condensare il vapore e raffreddare la miscela di gas secco che verrà poi inviato ad un micro-GC per l'analisi della composizione.

Tutti i parametri in ingresso vengono monitorati da una unità centrale di controllo costituita da un PLC (Programmable Logic Controller) ed un pannello HMI (Human-Machine Interface) usato come interfaccia con l'operatore, sulla quale è possibile visualizzare i valori di temperatura e regolare sia manualmente che in automatico la pressione e le portate. In Figura 3 una immagine della schermata del software *WinLog Pro* utilizzato:



**Figura 3. Sinottico dell'impianto sperimentale di metanazione**

Prima di avviare i test di metanazione con gas reale, ciascun catalizzatore è stato sottoposto ad opportuna e prolungata procedura di preattivazione per convertire il nichel inizialmente presente nella forma ossidata (NiO) nella sua forma ridotta attiva (Ni). A tale scopo tutti i catalizzatori sono stati sottoposti a riduzione con miscela H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (2 bar<sub>a</sub>, 360 - 390 °C, H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> in rapporto circa 90:10 %v).

Per verificare preliminarmente lo stato di attivazione iniziale dei materiali, le prove sono state avviate alimentando una miscela sintetica ad alto rapporto H<sub>2</sub>/CO (4,7), mantenuta fino a raggiungimento delle condizioni di plateau. La stessa miscela è stata poi riutilizzata a chiusura prove per valutare lo stato finale dei tre materiali dopo alimentazione di gas reale e del relativo residuo di contaminanti, organici e inorganici. Una sintesi dei parametri sperimentali ai quali è stata condotta l'attività è presentata in Tabella 4:

**Tabella 4. Condizioni di esercizio dei test di metanazione**

Stadio di processo	P (bar <sub>a</sub> )	T (°C)	GHSV (h <sup>-1</sup> )
Preattivazione	2	360 ÷ 390	10000
Metanazione check e gas reali	25	350 ÷ 490	1000 ÷ 2000

I test sono stati condotti utilizzando stessi quantitativi di catalizzatori (~ 4 g) e granulometrie, dimensioni dei grani nell'intervallo 1÷2 mm.

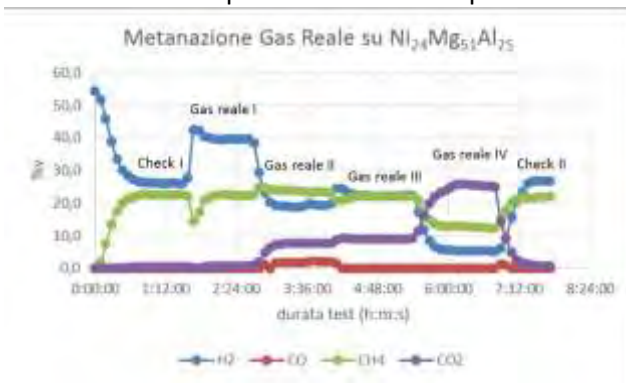
### 3 Risultati e discussione

In accordo con la finalità di produrre SNG a partire da gas di gassificazione di biomasse, il gas reale compresso è stato utilizzato per verificare le prestazioni dei catalizzatori sperimentali e commerciale quando utilizzati con quattro diversi gas, caratterizzati da un diverso grado di arricchimento in H<sub>2</sub>. Nello specifico le prove di metanazione sono state eseguiti con:

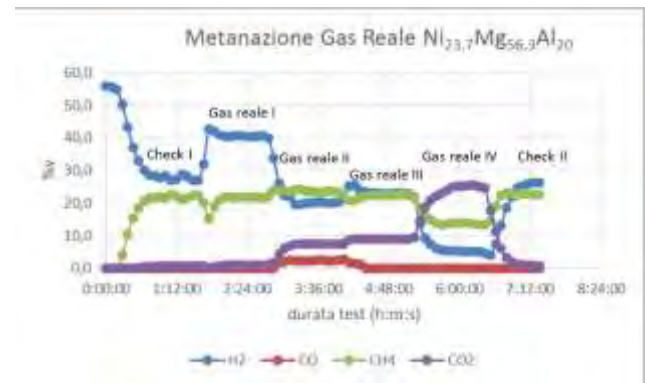
- Gas reale di composizione aggiustata ad un contenuto di H<sub>2</sub> superiore al rapporto stechiometrico per la conversione in CH<sub>4</sub> sia del CO sia della CO<sub>2</sub> contenute nel gas ( $H_2/(3CO+4CO_2) > 1$ , *Gas Reale I*);
- Gas reale di composizione aggiustata ad un contenuto di H<sub>2</sub> superiore al rapporto stechiometrico per la conversione in CH<sub>4</sub> del solo CO ( $H_2/3CO > 1$ , *Gas Reale II*);
- *Gas Reale II* umidificato ad un contenuto di H<sub>2</sub>O di circa il 40%v per uno studio dell'effetto della concomitanza della reazione di WGS sulla conversione in CH<sub>4</sub> (*Gas Reale III*);
- Gas reale tal quale umidificato ad un contenuto di H<sub>2</sub>O di circa il 40%v per uno studio dell'effetto della concomitanza della reazione di WGS sulla conversione in CH<sub>4</sub> (*Gas Reale IV*).

La scelta della percentuali di umidità del gas al valore del 40%v è stata fatta sulla base di considerazioni termodinamiche sulla stabilità del gas rispetto alla deposizione di carbone.

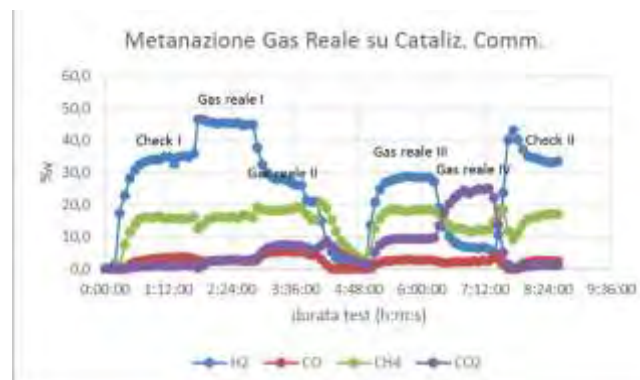
Nelle figure da 4 a 6 sono presentati i trend delle composizioni dei gas all'uscita del reattore catalitico di metanazione nelle quattro condizioni sopraelencate e per ciascuno dei catalizzatori testati:



**Figura 4. Trend della composizione del gas in uscita dal reattore di metanazione nel test con catalizzatore sperimentale Ni<sub>24</sub>Mg<sub>51</sub>Al<sub>75</sub>**



**Figura 5. Trend della composizione del gas in uscita dal reattore di metanazione nel test con catalizzatore sperimentale Ni<sub>23,7</sub>Mg<sub>56,3</sub>Al<sub>20</sub>**



**Figura 6. Trend della composizione del gas in uscita dal reattore di metanazione nel test con catalizzatore commerciale**

In Tabella 5 è presentato un confronto tra le composizioni di plateau per ciascuna delle condizioni investigate:

**Tabella 5. Confronto composizioni medie a plateau del gas all'uscita dal reattore di metanazione**

Mix gassoso	Contenuto H <sub>2</sub>	Ni <sub>23,7</sub> Mg <sub>56,3</sub> Al <sub>20</sub>				Ni <sub>24</sub> Mg <sub>51</sub> Al <sub>25</sub>				Catalizzatore commerc.,			
		H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
Check I	H <sub>2</sub> /3CO >1	28,0	0,0	21,9	0,7	26,1	0,0	22,6	0,5	34,4	3,5	15,9	1,0
GR I	H <sub>2</sub> /(3CO+4CO <sub>2</sub> ) >1	40,6	0,0	21,9	1,0	39,6	0,0	22,5	0,8	45,3	2,6	16,2	2,8
GR II	H <sub>2</sub> /3CO >1	20,2	2,4	23,6	7,4	19,2	1,9	23,5	7,6	25,8	5,2	18,4	7,2
GR III	H <sub>2</sub> /3CO >1 + H <sub>2</sub> O	23,0	0,0	22,5	9,0	22,2	0,0	22,2	9,0	28,4	2,7	18,3	9,4
GR IV	Tal quale + H <sub>2</sub> O	5,1	0,0	13,7	25,2	5,3	0,0	12,8	25,5	6,8	2,4	12,0	24,3
Check II	H <sub>2</sub> /3CO >1	25,8	0,0	22,6	1,0	26,0	0,0	21,8	1,0	33,7	2,5	16,7	1,1

I trend dei gas mostrati in Figura 4 e 5 indicano che tra i due catalizzatori sperimentali, Ni<sub>23,7</sub>Mg<sub>56,3</sub>Al<sub>20</sub> e Ni<sub>24</sub>Mg<sub>51</sub>Al<sub>25</sub>, le differenze di prestazioni non sono particolarmente significative. Questo risultato è in effetti coerente con i risultati ottenuti presso i laboratori di UniBO dove i due catalizzatori sono stati testati con miscela gassosa sintetica. Tra altri parametri, tale sperimentazione ha indicato che le differenze di prestazioni osservate per i due materiali si riducono all'aumentare della pressione di processo [6].

Per questi due catalizzatori i risultati sperimentali relativi allo stadio denominato *Gas Reale I* caratterizzato da un alto contenuto di H<sub>2</sub>, superiore al rapporto stechiometrico relativo alle reazioni di metanazione sia di CO sia di CO<sub>2</sub>, indicano una conversione di entrambi gli ossidi praticamente completa. Come indicato dai dati di Tabella 4 infatti, nel gas in uscita dal reattore la % residua di ciascun gas è praticamente zero per il CO e dell'1%v massimo per la CO<sub>2</sub>.

Passando dal *Gas Reale I* al *Gas Reale II*, caratterizzato da un minore arricchimento in H<sub>2</sub>, dagli andamenti nelle due figure si rileva che le conversioni di CO e CO<sub>2</sub> in CH<sub>4</sub> si riducono. Nel gas in uscita dal reattore si osserva infatti una percentuale residua di CO dell'ordine del 2%v ed una di CO<sub>2</sub> di ~ 7,5%v.

Per confronto con il comportamento dello stesso gas nello stadio successivo *Gas Reale III*, si osserva che l'aggiunta di H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>O/CO ~ 3) ha effetto sulla composizione del gas in alimentazione attraverso la reazione di *Water Gas Shift* (WGS):



Nel gas in uscita dal reattore si osserva infatti una riduzione della percentuale della CO residua che va nuovamente a ~ 0 v, e dei corrispondenti aumenti delle percentuali dell'H<sub>2</sub> e della CO<sub>2</sub> residui. Tuttavia data la stechiometria della reazione di WGS, secondo la quale per ogni mole di CO convertita si generano una mole di H<sub>2</sub> ed una di CO<sub>2</sub>, il conseguente arricchimento in H<sub>2</sub> non sembra evidenziare un corrispettivo aumento nella concentrazione del metano nel gas finale. L'effetto dell'aggiunta di H<sub>2</sub>O risulta ancor più evidente dall'andamento della composizioni del gas all'uscita dal reattore ottenuta nel test con il *Gas Reale IV*. Anche in questo caso l'aggiunta di acqua a valori H<sub>2</sub>O/CO di circa 3:1 induce un arricchimento in H<sub>2</sub> della composizione iniziale del gas di alimentazione. L'aumento della % del metano inizialmente presente nella gas alimentato, indica che l'H<sub>2</sub>, il CO e la CO<sub>2</sub> si sono convertiti, tuttavia una valutazione sul bilancio di massa tra gas in ingresso e gas in uscita suggerisce che una parte del CO alimentato ha dato luogo a reazione di disproporzione (reazione di Boudouard) portando alla formazione di carbonio. La sua presenza è stata poi verificata dalla valutazione dei campioni recuperati a fine test.



Il catalizzatore di metanazione commerciale (Figura 6) presenta andamenti molto simili a quelli dei catalizzatori sperimentali, Ni<sub>23,7</sub>Mg<sub>56,3</sub>Al<sub>20</sub> e Ni<sub>24</sub>Mg<sub>51</sub>Al<sub>25</sub>. A parità di condizioni di alimentazioni il confronto indica che le performance dei catalizzatori sperimentali appaiono leggermente superiori. Va tuttavia rilevato che sulla base dei dati relativi allo stadio *Check I* di controllo sulla capacità catalitica di avvio dei materiali in

uso, a parità di condizioni di alimentazione, il catalizzatore commerciale evidenzia un minore consumo di H<sub>2</sub>, ovvero presenta un gas in uscita dal reattore più ricco in H<sub>2</sub> (34%v contro 26-28%v), ed un contenuto residuo di CO non convertita (3,5%v). Questo indica che la capacità catalitica del catalizzatore commerciale è già in partenza leggermente inferiore a quella dei due catalizzatori sperimentali e tale differenza si trasferisce a seguire anche agli stadi successivi.

Da ultimo, tutti i test di controllo *Check II* sullo stato della capacità catalitica finale indicano una conservazione delle prestazioni per tutti e tre i catalizzatori. A parità di condizioni di alimentazione infatti, per ciascun materiale il dato cromatografico indica per il gas prodotto ha una composizione ben in accordo con quella acquisita ad avvio test durante lo stadio *Check I*.

Per una caratterizzazione più puntuale dello stato post-test di questi materiali, i campioni recuperati alla fine della prova sono stati inviati presso i laboratori di UniBO per le opportune analisi chimiche e morfologiche.

## 4 Conclusioni

Sono state condotte prove di metanazione a partire da gas reale di gassificazione biomasse e catalizzatori sperimentali di metanazione. A parità di condizioni operative, le prove condotte sono state finalizzate a valutare le performance dei nuovi materiali al variare del grado di arricchimento in H<sub>2</sub> della miscela gassosa. Nello specifico le prove sono state condotte considerando quattro gas reali: il primo rappresentativo di un gas arricchito ad un contenuto di H<sub>2</sub> superiore al rapporto stechiometrico relativo alla metanazione sia di CO sia di CO<sub>2</sub>, il secondo rappresentativo di un gas con un contenuto di H<sub>2</sub> superiore a quello della metanazione del CO, il terzo corrispondente al secondo con in più aggiunta di acqua (40 %v) per promuovere la reazione di WGS e da ultimo un quarto gas con nessun arricchimento, ma ottenuto dal gas reale iniziale per sola aggiunta di acqua (40%v). Per avere un termine di confronto, nella sperimentazione condotta è stato incluso anche un catalizzatore commerciale.

I risultati acquisiti hanno indicato che con tutti e tre i materiali, Ni<sub>23,7</sub>Mg<sub>56,3</sub>Al<sub>20</sub> e Ni<sub>24</sub>Mg<sub>51</sub>Al<sub>25</sub> e catalizzatore commerciale, la condizione più favorevole è chiaramente quella con il più alto contenuto di H<sub>2</sub> in cui sia CO sia CO<sub>2</sub> vengono idrogenati a CH<sub>4</sub>. Per le situazioni a contenuto di H<sub>2</sub> via via più bassi si notano residui nel gas in uscita dal reattore sia di CO sia di CO<sub>2</sub>. Sul primo risulta efficace l'aggiunta di acqua che favorendo la reazione di WGS riduce il contenuto di CO ed aumenta quello dell'H<sub>2</sub>, d'altra parte dall'analisi dei risultati non si evince un corrispettivo aumento in CH<sub>4</sub>, ma solo un corrispettivo aumento in CO<sub>2</sub>. Questo cambiamento nella composizione del gas è comunque potenzialmente benefica poiché preserva il catalizzatore dal deposito di carbonio per disproporzione del CO non reagito.

La situazione più sfavorevole rispetto alla produzione di metano appare invece quella in cui si tratta il gas reale tal quale umidificato ad un contenuto di H<sub>2</sub>O al 40%v. Sebbene la termodinamica indicherebbe un gas stabile rispetto alla deposizione di carbonio solido, elaborazioni dei dati per una verifica sul bilancio di massa indicano perdite di carbonio dalla fase gassosa. Il risultato è stato poi confermato al recupero del catalizzatore a fine prova in cui si è constatata la presenza di depositi di carbonio. Tali depositi comunque non sono stati tali da pregiudicare significativamente l'attività di nessuno dei tre catalizzatori. I test di controllo con miscela sintetica H<sub>2</sub> e CO (H<sub>2</sub>/CO >4,7) hanno infatti evidenziato, su un totale di circa 8 ore di utilizzo, una attività catalitica a fine prova confrontabile con quella riscontrata all'avvio del set di prove.

Tra i due catalizzatori sperimentali non si sono evidenziate differenze particolarmente significative, ciò anche in accordo con i risultati ottenuti con gas di sintesi presso i laboratori di UniBO che hanno mostrato che le differenze di prestazioni tra i due materiali si riducono all'aumentare della pressione di processo cui viene condotta la metanazione.

I trend osservati per i due catalizzatori sperimentali rispetto alla conversione del gas al variare del grado di arricchimento in H<sub>2</sub>, sono stati rilevati anche per il catalizzatore commerciale. Dal confronto sui risultati a plateau degli andamenti delle composizioni dei gas è tuttavia emerso che a parità di condizioni di preattivazione e di esercizio, i catalizzatori sperimentali hanno prestazioni leggermente superiori.

## 5 Riferimenti bibliografici

---

1. A. Villone, R. Agostini, F. Nanna, M. Carnevale, G. Pinto, D. Barisano. Impiego di sorbenti per la cattura di CO<sub>2</sub> in processi di gassificazione di biomasse. Rapporto tecnico RdS/PAR2014/157, prossima pubblicazione.
2. 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 tecnico RdS/PAR2014/159, prossima pubblicazione.
3. F. Basile, D. Barbera, G. Fornasari, R. Mafessanti, A. Vaccari. Produzione e sperimentazione di catalizzatori per la metanazione del syngas da gassificazione di biomasse - Catalizzatori a base di idrotalciti. Rapporto tecnico RdS/2013/168.
4. F. Basile, G. Fornasari, E. Lombardi, R. Mafessanti, A. Vaccari. Sviluppo e caratterizzazione di catalizzatore di metanazione Ni/Mg/Al e preparazione per la produzione di pellets. Rapporto tecnico RdS/PAR2013/246.
5. 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/O<sub>2</sub> gasification. *Bioresource Technology*, 118 (2012). 187–194.
6. F. Basile, G. Fornasari, E. Lombardi, R. Mafessanti, A. Vaccari. Metanazione con catalizzatori a base di Ni: sintesi e ottimizzazione del contenuto di Ni, effetto della pressione e del rapporto H<sub>2</sub>/CO e caratterizzazione dei campioni utilizzati. Rapporto tecnico RdS/PAR2014/156, prossima pubblicazione.