



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione delle prestazioni di catalizzatori di metanazione nella conversione di syngas reale in BioSNG

D. Barisano, A. Lotierzo, A. Villone, R. Agostini, F. Nanna

CARATTERIZZAZIONE DELLE PRESTAZIONI DI CATALIZZATORI DI METANAZIONE NELLA CONVERSIONE DI SYNGAS
REALE IN BIOSNG

D. Barisano, A. Lotierzo, A. Villone, R. Agostini, F. Nanna (ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: Bioenergie

Obiettivo: Tecnologie per la gassificazione delle biomasse e l'upgrading del syngas a biometano di sintesi

Responsabile del Progetto: Vincenzo Gerardi, 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 SET-UP SPERIMENTALE PER LA PRODUZIONE DI CH ₄ DA GAS REALE DI GASSIFICAZIONE BIOMASSA	8
2.2.1 <i>Conduzione test ad alto arricchimento in H₂ con catalizzatori sperimentale e commerciale</i>	<i>11</i>
2.2.2 <i>Conduzione test a basso arricchimento in H₂ con catalizzatori sperimentale e commerciale</i>	<i>11</i>
3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	12
3.1 TEST DI METANAZIONE “ALTO H ₂ ”: GAS REALE ARRICCHITO IN H ₂ PER CONVERSIONE DI CO E CO ₂	12
3.1.1 <i>Risultati con catalizzatore sperimentale</i>	<i>12</i>
3.1.2 <i>Risultati con catalizzatore commerciale</i>	<i>13</i>
3.2 TEST DI METANAZIONE “BASSO H ₂ ”: GAS REALE ARRICCHITO IN H ₂ PER CONVERSIONE DI SOLO CO	14
3.2.1 <i>Risultati con catalizzatore sperimentale</i>	<i>14</i>
3.2.2 <i>Risultati con catalizzatore commerciale</i>	<i>15</i>
4 DISCUSSIONE.....	16
5 CONCLUSIONI.....	18
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	19

Sommario

Nel presente rapporto vengono riportati i risultati conseguiti nella conversione di gas reale da gassificazione biomassa in BioSNG. Il gas testato è stato prodotto ad un impianto prototipale da 1000 kW_t basato sul processo della gassificazione ossigeno/vapore con la tecnologia del letto fluido bollente ricircolante internamente. Le prove sono state finalizzate a testare le prestazioni di un catalizzatore sperimentale a base di nichel (Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al₂₀), sviluppato e selezionato in precedenti annualità, con miscele di syngas ottenute dopo opportuno arricchimento in H₂. Intendendo sviluppare un processo in cui l'arricchimento in H₂ della corrente gassosa prodotta viene conseguito attraverso l'integrazione di uno stadio di *Sorption Enhanced Water Gas Shift* (SEWGS), per la composizione finale del gas sono stati selezionati due gradi di arricchimento: uno ad un tenore di idrogeno sufficiente alla conversione completa, su base stechiometrica, di CO e CO₂ in CH₄ ($H_2/(3CO + 4CO_2) > 1$), l'altro per la conversione del solo CO ($H_2/3CO > 1$). Per garantire la stabilità di quest'ultima miscela, che altrimenti alle condizioni di metanazione tenderebbe a decomporsi, il gas utilizzato è stato alimentato al reattore di conversione con un contenuto di umidità del 20%v.

Il catalizzatore sperimentale utilizzato è stato sviluppato presso il Dipartimento di Chimica Industriale dell'Università di Bologna ed è caratterizzato da una maggiore resistenza alla disattivazione da deposizione di carbonio. In previsione del possibile scale-up di processo, il campione preparato per le prove condotte presso i laboratori di Enea-Trisaia è stato fornito in forma granulare, dimensioni 1 ÷ 2 mm. Per uno studio più approfondito sulla conversione del gas reale in metano, accanto al catalizzatore sperimentale nella sperimentazione è stato incluso anche un catalizzatore commerciale. Tutte le prove sono state condotte impostando al reattore di metanazione le condizioni di 25 bar_a e 400 °C, e mantenendo una velocità spaziale (*gas hourly space velocity*, GHSV) nell'intervallo 48000÷50000 h⁻¹ per le prove ad alto arricchimento in H₂, 34000÷36000 h⁻¹ per le prove a basso arricchimento.

Come auspicato, il catalizzatore sperimentale selezionato ha presentato prestazioni superiori a quelle del commerciale, sia in termini di rese di conversione del gas in metano sia di resistenza alla formazione di depositi di carbonio. Le prove con rese più alte sono state ottenute nella conversione del gas con l'arricchimento in H₂ maggiore ($H_2/(3CO + 4CO_2) > 1$). In questo caso la resa media di conversione complessiva, CO e CO₂, è stata del 92 %-v nel caso del Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al₂₀, dell'84 %-v nel caso del catalizzatore commerciale. Nel caso delle prove di metanazione con gas a basso arricchimento in H₂ ($H_2/3CO > 1$), le conversioni sono state rispettivamente del 63%v e del 43%v.

Relativamente alle prestazioni nel tempo, rispettivamente di 9 e 6 ore, i risultati hanno evidenziato per entrambi i catalizzatori una riduzione della resa di conversione confermata anche dal confronto attraverso le reazioni di *check* con miscela sintetica "H₂ + CO", condotte prima dell'avvio e alla fine della prova di metanazione con gas reale. Le analisi in spettroscopia *Raman* condotte sui campioni raccolti a fine prova hanno evidenziato presenza di depositi di carbonio sul catalizzatore commerciale, ma non su quello sperimentale. Ciò potrebbe quindi spiegare la riduzione di prestazioni osservata per il catalizzatore commerciale. Va invece cercata in altro la causa che potrebbe spiegare la riduzione osservata nel caso del catalizzatore sperimentale.

1 Introduzione

In accordo con i dati pubblicati dalla *Direzione Generale per la Sicurezza dell'Approvvigionamento e le Infrastrutture Energetiche* (DGSAIE) del Ministero dello Sviluppo Economico, nel 2015 i consumi nazionali di gas naturali sono stati di circa 68 miliardi di mc, di questi solo il 10 % sono stati coperti da produzione interna [1, 2]. L'elevata dipendenza dalle importazioni, unitamente all'adesione alle iniziative europee sulla riduzione delle emissioni di gas ad effetto serra e sull'introduzione di biocombustibili nel settore dei trasporti, quali il pacchetto clima energia "20-20-20" [3] e versioni successive che fissano gli obiettivi da conseguire al 2030 e al 2050 [4, 5], hanno avviato anche in Italia azioni finalizzate alla piena valorizzazione ed utilizzo di tutte le fonti rinnovabili disponibili sul territorio nazionale, tra queste le biomasse.

In accordo con la definizione¹ attualmente in uso [6], sulla base della tipologia del materiale di partenza per ottenere energia dalle biomasse si possono adottare diversi processi [7, 8]. Per le biomasse legnose solide, un processo particolarmente interessante è la gassificazione, il processo di ossidazione sub-stechiometrica attraverso cui un combustibile solido viene convertito in uno gassoso più flessibile e versatile. Dopo opportuna purificazione il gas prodotto può essere utilizzato tal quale per generare energia elettrica e calore, oppure come base di sintesi per produrre vettori energetici secondari, liquidi e gassosi, tra cui il metano. Il processo di gassificazione delle biomasse legnose residuali, diventa così una strada ambientalmente sostenibile per convertire un residuo in una risorsa e un utile strumento attraverso cui contribuire insieme ad altre soluzioni, quale ad esempio la produzione di biogas, a mitigare la dipendenza del settore energetico nazionale dalle importazioni di gas naturale.

¹ Biomassa: la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani.

2 Produzione di metano da gas reale di gassificazione di biomasse

Le potenzialità di impiego della gassificazione per la produzione di metano (BioSNG) sono certamente promettenti, come dimostrato da diverse attività di sviluppo sperimentale [9, 10] e scale-up di processo condotte a livello europeo e nel resto del mondo [11, 12].

Tra i vari processi di gassificazione che si possono prendere in esame [13], ai fini della produzione di BioSNG da biomassa, quelli di maggior interesse sono i cosiddetti N₂-free ovvero quelli in cui il gas prodotto è virtualmente privo di azoto [14]. Questi gas prima di poter essere sottoposti a reazioni per la sintesi del CH₄, necessitano di un aggiustamento della composizione avendo un contenuto di H₂ basso rispetto a quello richiesto dalla stechiometria delle reazioni di metanazione di CO e CO₂ (Eq. 1 e 2):



in accordo con queste reazioni, la metanazione di CO richiede un rapporto molare H₂/CO pari a 3, mentre quella della CO₂ un rapporto molare H₂/CO₂ pari a 4. Tuttavia nei processi di gassificazione, anche nelle situazioni più favorevoli alla formazione di H₂, il rapporto H₂/CO raggiunge al più un valore circa 2 [15], pertanto prima di poterlo convertire in metano è richiesto un suo arricchimento in H₂.

La stechiometria delle reazioni 1 e 2, non è comunque la sola ragione per la quale la miscela gassosa da convertire deve avere un adeguato contenuto in idrogeno. Le due reazioni di metanazione avvengono in presenza di catalizzatore, contenente Ni nella maggioranza dei casi: la presenza di un alto contenuto di H₂ consente di preservare tale catalizzatore dall'avvelenamento da deposizione di carbonio.

Nel presente studio, finalizzato allo sviluppo di un processo per la produzione di BioSNG, è stata considerata la possibilità di conseguire l'arricchimento in H₂ del gas prodotto attraverso lo sviluppo di un processo che prevede l'impiego di sorbenti per la simultanea cattura di CO₂ e promozione della reazione di WGS (processo SEWGS). In questa modalità, 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 H₂ ed una mantenuta tal quale. Quest'ultima viene poi utilizzata per la conversione in metano dopo arricchimento in H₂ per miscelazione con la corrente trattata con sorbente [16, 17].

In tale prospettiva, l'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, partendo da gas reale e considerando due diversi gradi di arricchimento in H₂, ovvero tali da soddisfare la sola stechiometria della reazione del CO oppure quella di CO e CO₂. Nelle prove sono stati utilizzati due catalizzatori a base di nichel: uno commerciale ed uno sperimentali caratterizzato da maggiore resistenza alla formazione di depositi di carbonio. Quest'ultimo è stato messo a disposizione dal Dipartimento di Chimica Industriale dell'Università di Bologna (UniBO), presso il quale nelle precedenti annualità dell'accordo di programma "Ricerca di Sistema Elettrico", progetto Bioenergia, sono state condotte attività di sviluppo e *testing* che hanno portato a selezionare come più promettente per prestazioni e resistenza a disattivazione il catalizzatore a base di nichel in *bulk* di ossidi di magnesio e alluminio Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al₂₀ (M²⁺/M³⁺ = 4).

Per tener conto di un possibile sviluppo a scala significativa del processo, di questo catalizzatore sono stati forniti quantitativi in forma granulare di dimensioni 1 ÷ 2 mm, al fine di avere dei risultati più facilmente proiettabili verso il processo su scala industriale, dove il catalizzatore verrebbe utilizzato in forma di pellets.

2.1 Produzione di gas reale da gassificazione di biomassa

Per le prove di valutazione dei catalizzatori sperimentali preparati dal Dipartimento di Chimica Industriale dell'Università di Bologna è stato utilizzato il gas reale prodotto all'impianto prototipale da 1000 kWt basato sulla tecnologia del letto fluidizzato con ricircolo interno (*Internally Circulating Bubbling Fluidized Bed*, ICBFB) e disponibile presso il CR Enea di Trisaia. In questo impianto la gassificazione della biomassa in alimentazione avviene attraverso l'utilizzo di una miscela ossigeno/vapore: si produce così un gas combustibile

caratterizzato da un basso contenuto di azoto ($< 10\%v$)², adatto alle conversioni successive in *biofuels* e prodotti chimici.

Nello specifico, il gas utilizzato per i test di metanazione è stato raccolto nel corso di una intensa campagna di sperimentazione finalizzata all'ottimizzazione dei principali parametri di processo (temperatura, portata di alimentazione, ER e rapporto vapore/biomassa) e alla caratterizzazione delle prestazioni dell'impianto a valle di una importante modifica hardware che ha visto l'integrazione di un sistema di filtrazione gas a candele ceramiche per alta temperatura direttamente nel *freeboard* del gassificatore (Figure 1 e 2).

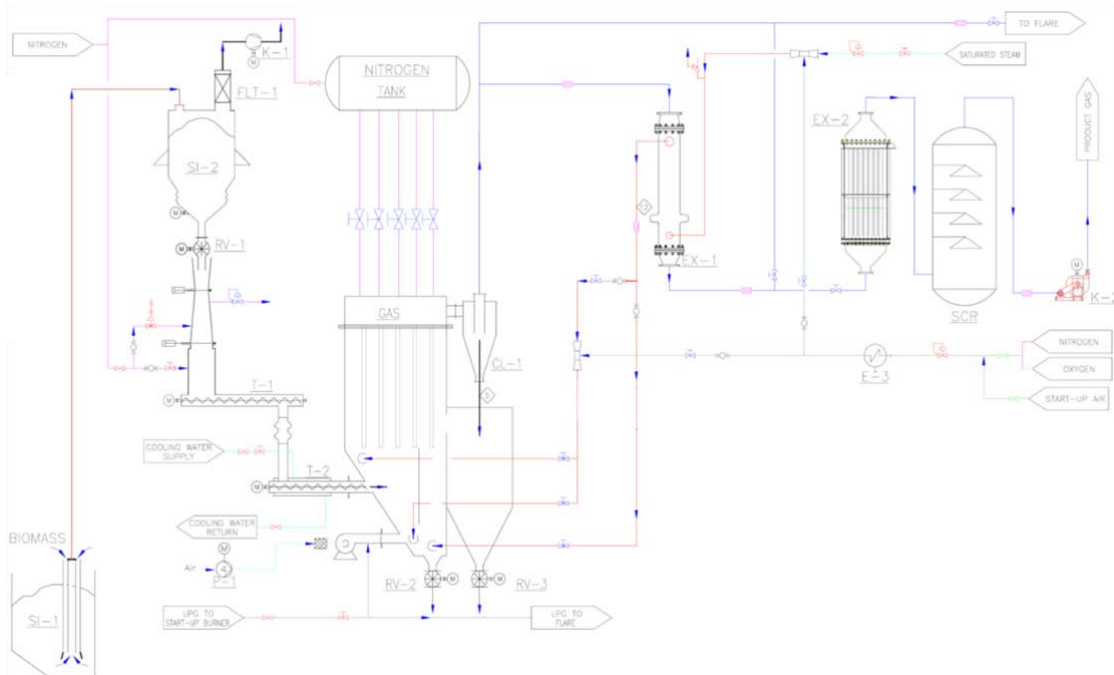


Figura 1. Schema impianto di gassificazione a ricircolo interno di potenza termica 1000 kW con sistema di filtrazione *in-single-vessel* a candele ceramiche per filtrazione ad alta temperatura



Figura 2. Dettaglio sul sistema a candele ceramiche per alta temperatura per filtrazione *in-single-vessel* del gas prodotto, integrato nel *freeboard* del reattore di gassificazione ICBFB 1000 kW_t

Il gas prodotto, adeguatamente purificato, è stato compresso a circa 50 bar_a e stoccato in bombole per essere utilizzato sia per la caratterizzazione dei sorbenti SEWGS per l'arricchimento in H₂ [18], sia come base di

² La presenza di azoto nel gas prodotto è da ricondursi alla natura prototipale dell'impianto e alla necessità di utilizzo di N₂ come gas ausiliario al sistema di alimentazione della biomassa. In un impianto industrializzato il suo utilizzo potrebbe essere minimizzato ed eventualmente eliminato.

alimentazione al reattore catalitico di metanazione per la sua conversione in metano all’impianto BioSNG, in modo da studiare le prestazioni di entrambi i processi e ottimizzarne le condizioni operative.

In Figura 3 lo schema di processo che si intende implementare alla scala prototipale dell’impianto ICBBF 1000 kW_t per produrre BioSNG da biomassa.

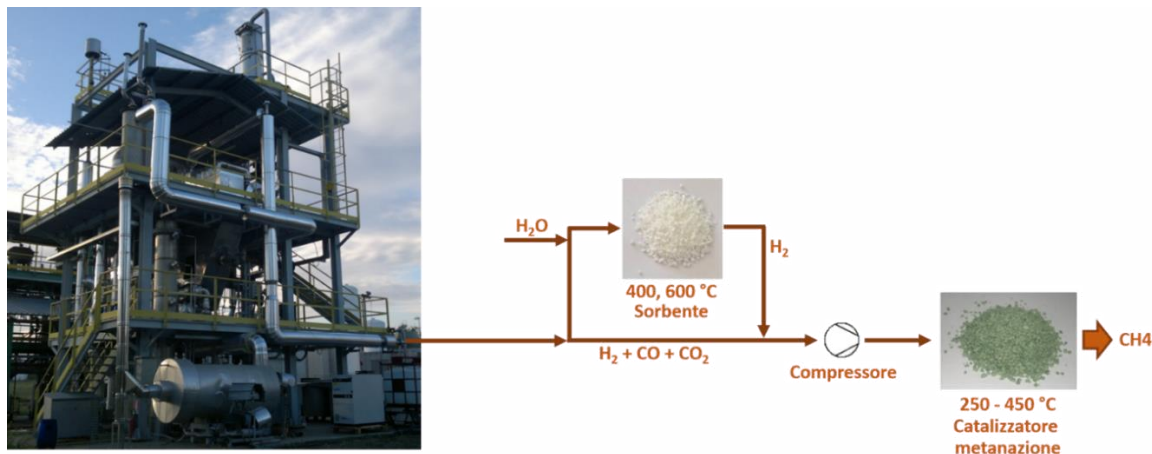


Figura 3. Impianto di gassificazione a letto fluidizzato a ricircolo interno di potenza termica 1000 kW e schema di processo per la produzione di SNG

In Tabella 1 e 2 sono riassunte le principali caratteristiche del gas prodotto, ovvero la sua composizione in termini di gas permanenti e il contenuto residuo di contaminanti organici e inorganici.

Tabella 1. Composizione gas permanenti gas reale di gassificazione

Componente	%v (secco)
H ₂	33-34
CO	27-28
CO ₂	23-24
CH ₄	5-6
N ₂	7-8

Tabella 2. Contenuto contaminanti residui nel gas reale di gassificazione

Contaminante	mg/Nm ³ _{secco}
Particolato	20-30
Tar gravimetrico	< 200
H ₂ S	< 1
HCl	10-20
NH ₃	< 2

2.2 Set-up sperimentale per la produzione di CH₄ da gas reale di gassificazione biomassa

I test di metanazione con il gas reale sono stati condotti utilizzando il set-up sperimentale e le condizioni operative riassunte nello schema presentato in Figura 4.

In accordo con il processo che si intende implementare alla scala del reattore prototipale ICBBF 1000 kW_t che prevede uno stadio di arricchimento in H₂ della composizione del gas per arrivare a valori più favorevoli alle reazioni di conversione di CO e CO₂ in metano (Figura 3), le prove di metanazione al reattore BioSNG sono state condotte su miscela arricchita in H₂. A tal fine sono state adottate due modalità. Nella prima è stata considerata una aggiunta esterna di H₂ fino ad arrivare ad un rapporto H₂/(3CO+4CO₂) >1, mentre nella seconda l’H₂ è stato aggiunto in quantità tali da soddisfare il requisito stechiometrico del solo CO, ovvero fino a raggiungere la condizione H₂/3CO > 1. Poiché da calcoli termodinamici tale miscela non è chimicamente stabile, ma alle condizioni di P e T selezionate al reattore tenderebbe spontaneamente a formare carbonio, prima di essere alimentata al reattore è stata umidificata ad un valore finale del 20%v. Tale valore è stato definito sulla base di calcoli di modellazione eseguiti con il software commerciale ChemCAD.

Come visibile dallo schema (Figura 4), ciascuna linea di alimentazione 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 impostata. L’acqua viene alimentata mediante una pompa HPLC della *Dionex (Mod. GPM Gradient*

Pump). Ciascuna alimentazione gassosa e l'H₂O, prima di essere inviati al reattore di metanazione, attraversano una zona di preriscaldamento, tale da permettere all'acqua di passare in fase vapore e in ultimo alla miscela gassosa risultante di raggiungere la temperatura di riferimento adottata.

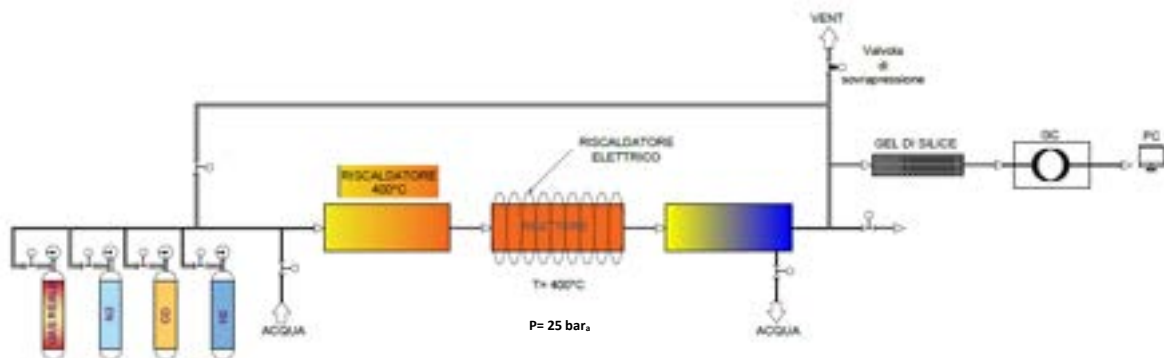


Figura 4. Schema della configurazione d'impianto per la produzione di CH₄ da gas reale di gassificazione O₂/vapore

Il reattore è realizzato in acciaio AISI 316 ed è alloggiato all'interno di un forno elettrico scaldante per garantire la temperatura di reazione selezionata (400 °C). La temperatura del reattore è rilevata da due termocoppie poste una all'interno del reattore stesso ed una in contatto con la sua parete esterna. Il catalizzatore necessario per promuovere la reazione di metanazione è posizionato all'interno del reattore, confinato da lana di roccia. All'uscita la miscela di gas attraversa un condensatore che ha lo scopo di liquefare il vapore e raffreddare la miscela di gas secco che viene 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 di alimentazione. In Figura 5 una immagine dello schema del software *WinLog Pro* utilizzato per la gestione del BioSNG:

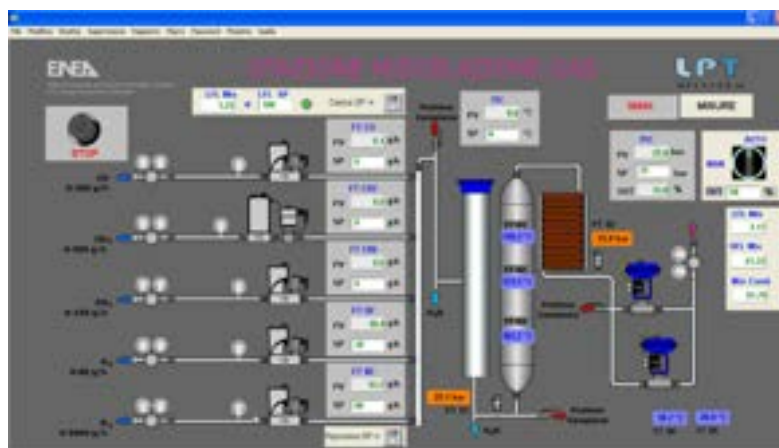


Figura 5. Sinottico dell'impianto sperimentale di metanazione

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 H₂/N₂ (2 bar_a, 400 °C, H₂:N₂ in rapporto circa 80:20 %v).

Per verificare preliminarmente lo stato di attivazione iniziale dei materiali, le prove sono state avviate alimentando una miscela sintetica a rapporto H₂/3CO >1, mantenuta fino a raggiungimento delle condizioni stazionarie rispetto alla composizione del gas prodotto. La stessa miscela è stata poi riutilizzata a chiusura

prove per valutare lo stato finale dei due catalizzatori dopo alimentazione di gas reale (Tabella 1) arricchito in H₂ e del relativo carico residuo di contaminanti, organici e inorganici (Tabella 2).

Una sintesi dei parametri sperimentali: pressione, temperatura e GHSV, ai quali sono state condotte le prove è presentata in Tabella 3.

Tabella 3. Condizioni di esercizio dei test di metanazione

Stadio di processo	GHSV (h ⁻¹)	P (bar _a)	T (°C)
Preattivazione	10000	2	400
Prove di check (H ₂ /3CO > 1)	42500	25	400
Metanazione Gas reale "Alto H ₂ " (H ₂ /(3CO + 4CO ₂) > 1)	48000 ÷ 50000		
Metanazione Gas reale "Basso H ₂ " (H ₂ /3CO > 1; 20 %v H ₂ O)	34000 ÷ 36000		

In Tabella 4, 5 e 6 sono invece presentate le portate di gas alimentate ai due catalizzatori di riferimento, sperimentale e commerciale, nelle prove di controllo dello stato di attivazione dei catalizzatori e dei due test a diverso contenuto di H₂.

Tabella 4. Composizione della miscela gassosa sintetica per la verifica iniziale e finale dello stato di attivazione dei catalizzatori di metanazione

Componente	%v, secco	mmoli/min	g/h
H ₂	55,1	100,8	12,1
CO	14,8	27,0	45,4
N ₂	30,1	55,1	92,6

Tabella 5. Portate di gas reale e idrogeno alimentate al catalizzatore di metanazione nella prova ad alto arricchimento in H₂ (H₂/(3CO + 4CO₂) >1)

Componente	g/h
Gas Reale	107,0
H ₂	16,9

Tabella 6. Portate di gas reale e idrogeno alimentate al catalizzatore di metanazione nella prova a basso arricchimento in H₂ (H₂/3CO >1)

Componente	g/h
Gas Reale	107,0
H ₂	6,5
H ₂ O	36,0

I test sono stati condotti utilizzando stessi quantitativi di catalizzatori (~ 4 g) e granulometrie, dimensioni dei grani nell'intervallo 1÷2 mm. in Figura 6 sono presentate foto dei due materiali nella dimensione d'origine.



Figura 6. Catalizzatori di metanazione utilizzati nei test con gas reale: a) catalizzatore sperimentale Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al₂₀ ; b) commerciale

Alla fine di ciascuna prova i materiali sono stati scaricati dal reattore in atmosfera inerte e inviati presso i laboratori del dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" dell'Università di Bologna per

caratterizzazioni sullo stato finale e in particolare per verificare la presenza di depositi di carbonio formatisi nel corso dell'utilizzo.

2.2.1 Conduzione test ad alto arricchimento in H₂ con catalizzatori sperimentale e commerciale

Terminata la fase di pre-attivazione del catalizzatore, è verificato lo stato di attivazione dello specifico catalizzatore attraverso la miscela di riferimento H₂/CO/N₂ (Tabella 4), al reattore è stata alimentata la corrente gassosa ottenuta miscelando il gas reale con H₂ in accordo con le portate di Tabella 5, avente un arricchimento di H₂ sufficiente a produrre la metanazione sia del CO, sia della CO₂ ($H_2/(3CO+4CO_2) > 1$, "Alto H₂"). La prova è stata quindi protratta per circa 9 ore, monitorando in continuo la composizione del gas secco in uscita dal reattore. Al fine di avere un confronto diretto tra lo stato ad inizio alimentazione del gas reale e alla fine, al termine della prova al catalizzatore è stata nuovamente alimentata la miscela di *check* H₂/CO/N₂.

2.2.2 Conduzione test a basso arricchimento in H₂ con catalizzatori sperimentale e commerciale

Come per le prove condotte su gas reale ad alto arricchimento in H₂, la prova a basso arricchimento (Basso H₂) è stata avviata verificando lo stato di attivazione dello specifico catalizzatore, Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al₂₀ o commerciale, a valle della procedura di pre-attivazione. Raggiunto lo stato stazionario nella composizione del gas prodotto, al reattore è stata quindi alimentata la miscela gassosa ottenuta unendo la corrente di gas reale con la quantità di H₂ necessaria alla conversione in metano del solo CO ($H_2/3CO > 1$).

Differentemente dalle prove "Alto H₂", la miscela gassosa prodotta in questo tipo di prova è stata alimentata al reattore includendo anche l'aggiunta di una quantità minima di acqua, corrispondente ad una percentuale finale del 20%v. L'aggiunta si è resa necessaria in quanto, sulla base di una valutazione preliminare di analisi termodinamica condotta con il software commerciale *ChemCAD* (Figura 7a) la miscela gassosa secca alle condizioni attese di esercizio del reattore è risultata chimicamente instabile, potendo portare alla deposizione di carbonio sulla superficie dei catalizzatori, con conseguente disattivazione. L'instabilità della miscela è stata pertanto controllata attraverso l'aggiunta di acqua che contrasta la deposizione di carbonio favorendo la termodinamica delle reazioni inverse di gassificazione. L'analisi di sensibilità condotta rispetto al tenore di umidità della miscela gassosa ha evidenziato un valore di circa 2 mol/h come portata minima da aggiungere alla miscela di gas reale arricchito in H₂ (Figura 7b), corrispondente ad una miscela finale con un tenore di umidità pari appunto al 20 %v.

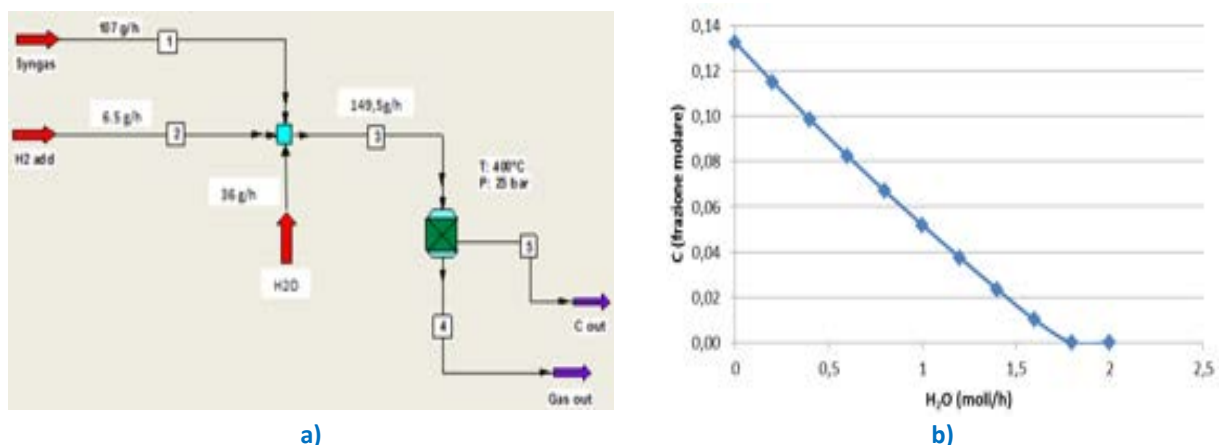


Figura 7. Valutazione della stabilità termodinamica della miscela gassosa "Basso H₂": a) schema di modellazione in *ChemCAD*; b) diagramma di sensibilità della formazione di carbonio vs contenuto H₂O della miscela gassosa

Nelle prove "Basso H₂" la miscela di gas reale è stata alimentata al reattore per circa 6 ore.

3 Risultati e discussione

3.1 Test di metanazione "Alto H₂": gas reale arricchito in H₂ per conversione di CO e CO₂

3.1.1 Risultati con catalizzatore sperimentale

L'andamento della composizione del gas secco osservato durante le circa 9 ore di durata della prova sperimentale condotta con il catalizzatore sperimentale e la miscela ad alto arricchimento in H₂ è presente in Figura 8. Oltre ai tratti relativi alla prova con gas reale, sono riportati anche gli andamenti relativi ai due test di controllo dello stato di attivazione del catalizzatore Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al₂₀, rispettivamente a inizio (Check in) e fine prova (Check fin).

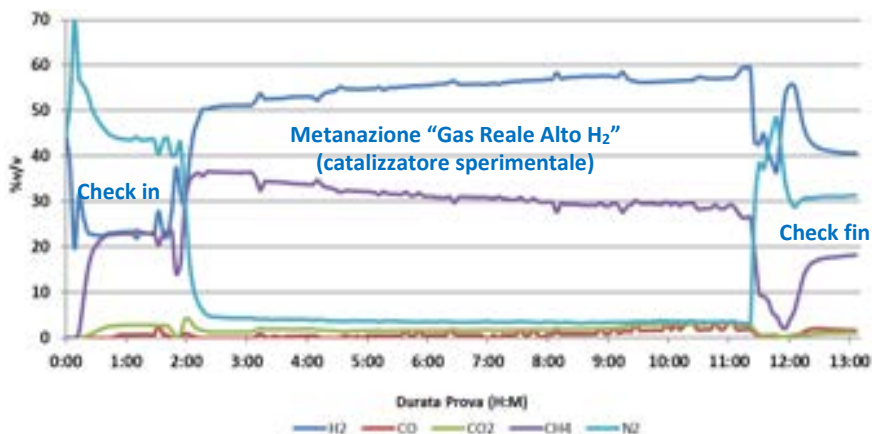


Figura 8. Andamento della composizione del gas in uscita dal reattore di metanazione nel test con catalizzatore sperimentale Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al₂₀

In Figura 9 sono invece presentati gli andamenti delle portate di ciascun componente in ingresso e in uscita dal reattore.

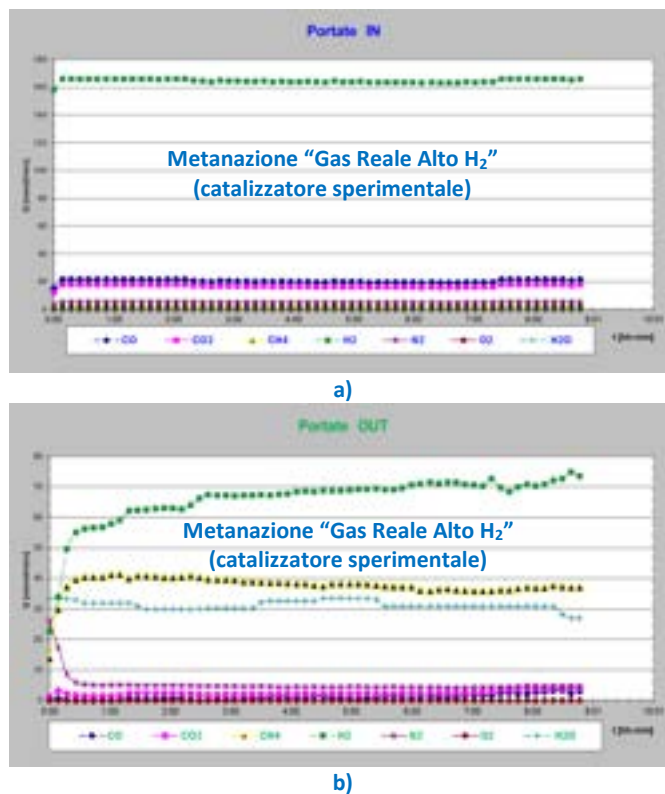


Figura 9. Andamento delle portate di ciascun componente gassoso nella prova di metanazione con catalizzatore sperimentale Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al₂₀: a) portate in alimentazione al reattore, b) portate in uscita dal reattore

3.1.2 Risultati con catalizzatore commerciale

Come nel caso del test con il catalizzatore sperimentale $Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al_{20}$, la prova con catalizzatore commerciale è stata protratta per circa 9 ore. In Figura 10 e 11 sono riportati i corrispettivi andamenti della composizione del gas prodotto nel tempo, e le portate di ciascun componente in ingresso ed in uscita dal reattore.

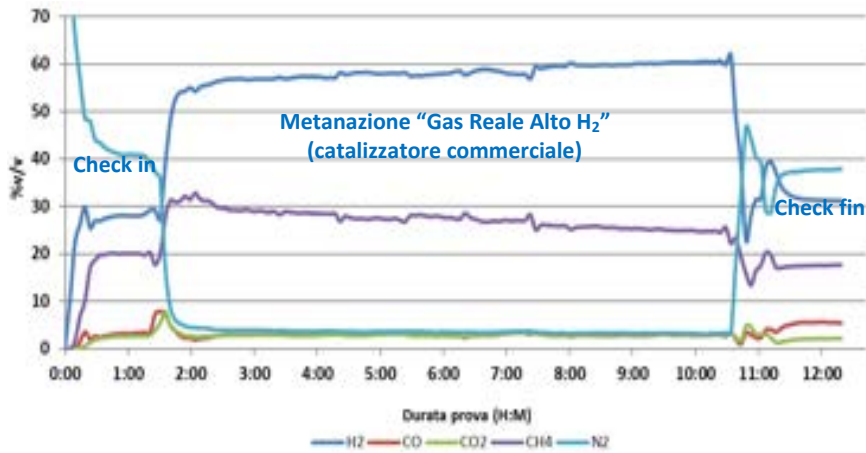


Figura 10. Andamento della composizione del gas in uscita dal reattore di metanazione nel test con catalizzatore commerciale

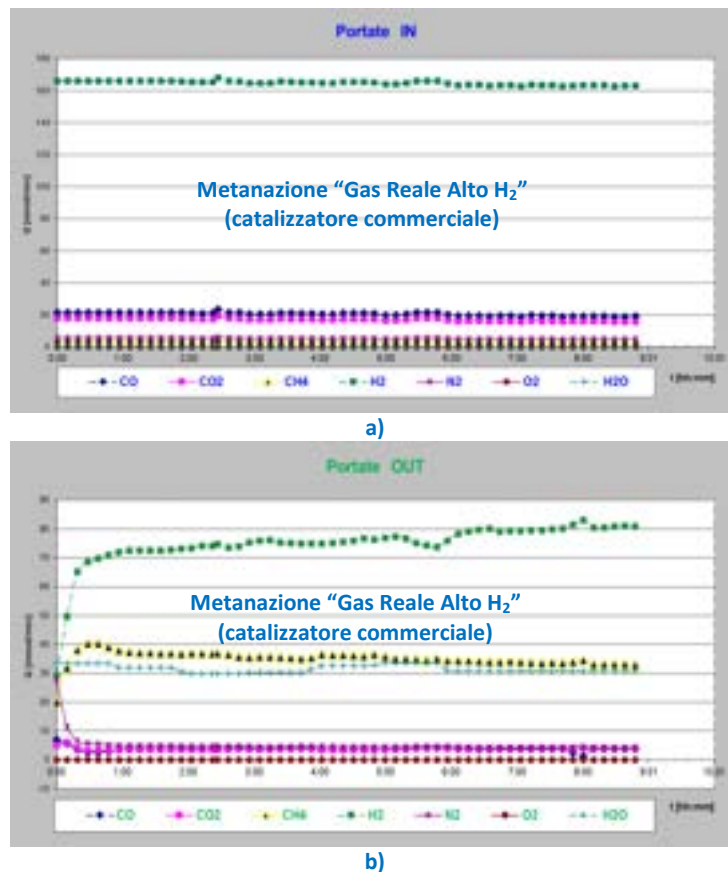


Figura 11. Andamento delle portate di ciascun componente gassoso nella prova di metanazione “Alto H₂” su catalizzatore commerciale: a) portate in alimentazione al reattore, b) portate in uscita dal reattore

3.2 Test di metanazione “Basso H₂”: gas reale arricchito in H₂ per conversione di solo CO

3.2.1 Risultati con catalizzatore sperimentale

L’andamento della composizione del gas secco nel tempo osservata sull’intera durata della prova sperimentale con il catalizzatore sperimentale è presentato in Figura 12, in cui sono inclusi anche gli andamenti relativi agli stadi di controllo attività del catalizzatore a inizio e fine prova. In Figura 13 sono invece presentati gli andamenti delle portate di ciascun componente in ingresso e in uscita del reattore.

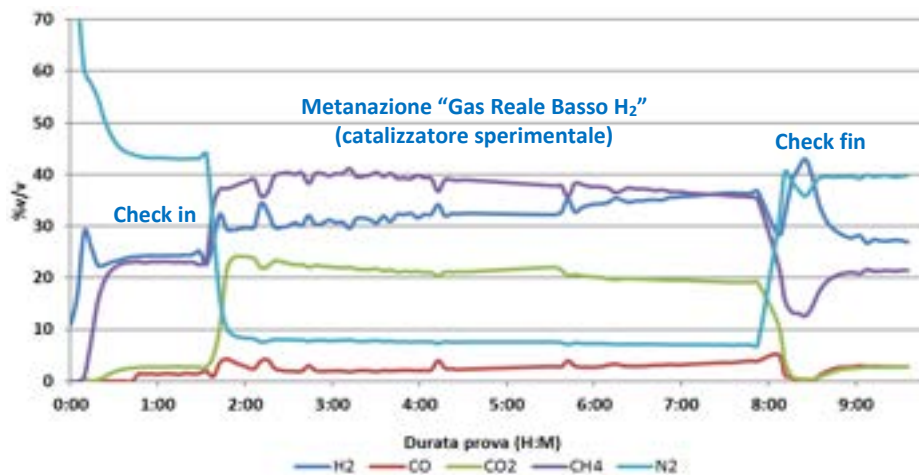
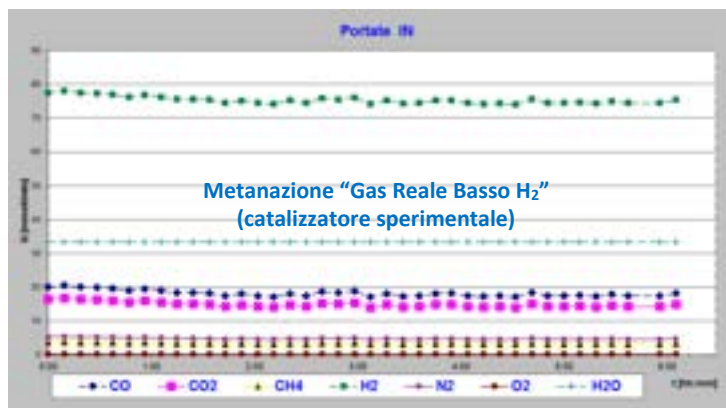
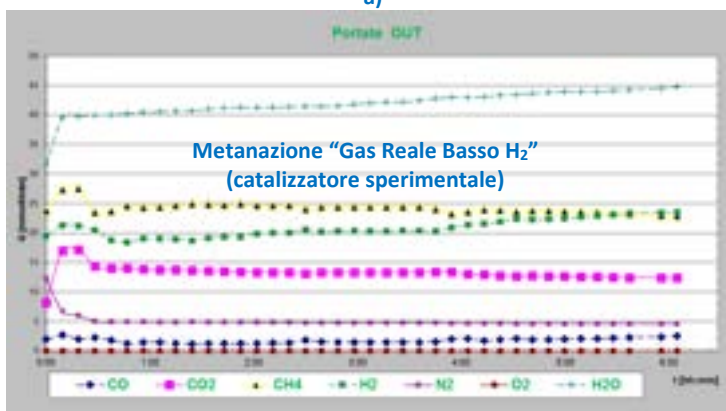


Figura 12. Andamento della composizione del gas in uscita dal reattore di metanazione nel test con catalizzatore sperimentale Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al₂₀



a)



b)

Figura 13. Andamento delle portate di ciascun componente gassoso nella prova di metanazione “Basso H₂” su catalizzatore : a) portate in alimentazione al reattore, b) portate in uscita dal reattore

3.2.2 Risultati con catalizzatore commerciale

Le prove con il catalizzatore commerciale su gas reale e basso arricchimento in H₂ sono state condotte in condizioni sperimentali confrontabili con quelle adottate per la prova con catalizzatore Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al₂₀. Le Figure 14 e 15 mostrano gli andamenti di composizione del gas in uscita dal reattore e le relative portate:

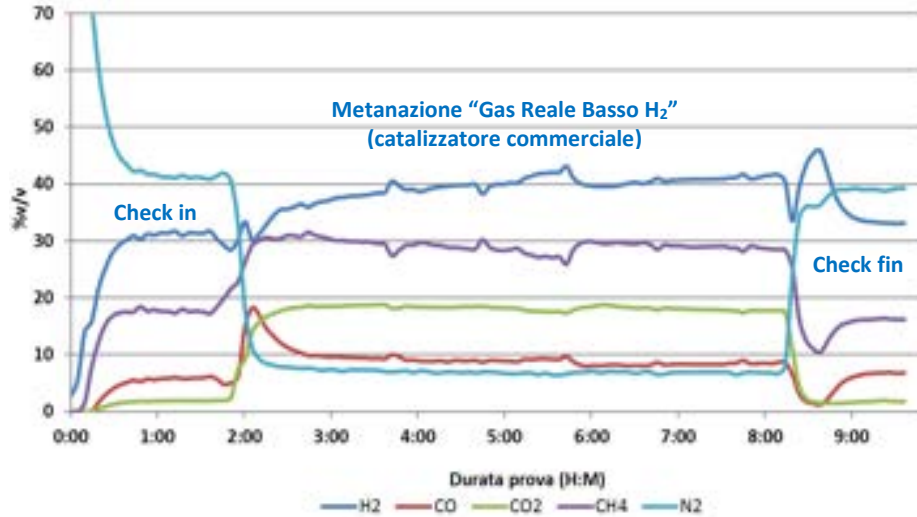


Figura 14. Andamento della composizione del gas in uscita dal reattore di metanazione nel test con catalizzatore commerciale

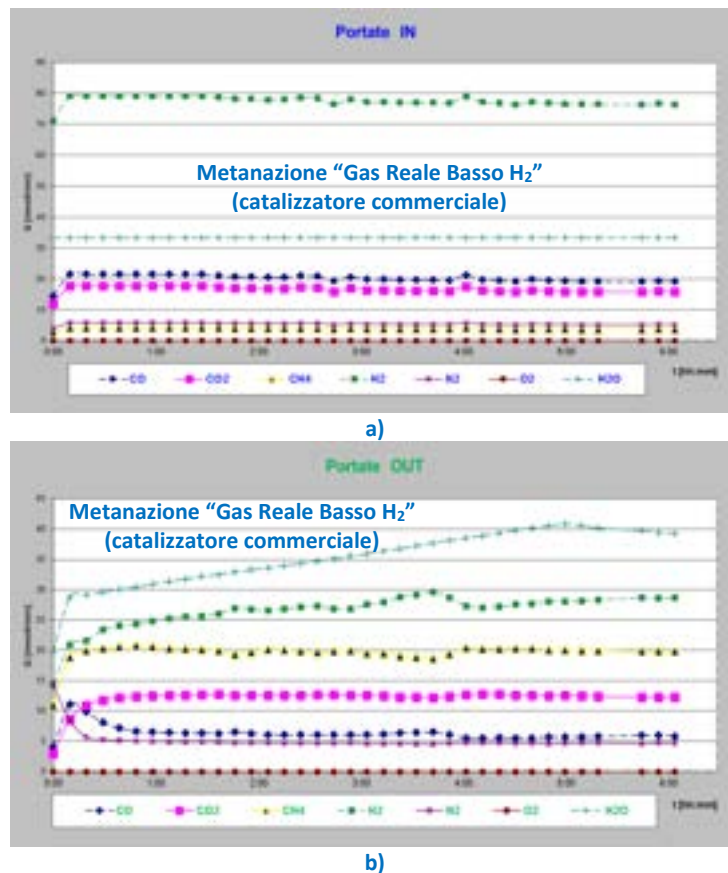


Figura 15. Andamento delle portate di ciascun componente gassoso nella prova di metanazione "Basso H₂" su catalizzatore commerciale: a) portate in alimentazione al reattore, b) portate in uscita dal reattore

4 Discussione

Le curve di andamento delle composizioni del gas in uscita dal reattore di metanazione, così come il confronto tra le portate di gas in ingresso e in uscita dallo stesso indicano che la conversione di CO e CO₂ in CH₄ hanno avuto luogo in tutti i test e sono avanzate con rese nette e significative. In entrambi i test, sia ad alto arricchimento che a basso arricchimento in H₂, come atteso, il catalizzatore sperimentale Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al₂₀ ha manifestato prestazioni nella conversione degli ossidi di carbonio maggiori di quello commerciale. In particolare, nella prova ad alto H₂, i dati acquisiti indicano che la maggiore disponibilità di H₂ ha consentito una conversione media complessiva dei due ossidi di carbonio con valori pari al 92%mol con il catalizzatore sperimentale e all'84%mol con quello commerciale. Nel caso dei test condotti con la miscela gassosa con basso arricchimento in H₂, dai risultati sperimentali si calcolano conversioni medie complessive del 63%mol e del 43%mol rispettivamente per il Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al₂₀ e per il catalizzatore commerciale. In Tabella 7 una sintesi dei risultati medi di conversione conseguiti nei due tipi di test.

Tabella 7. Confronto prestazioni dei catalizzatori di metanazione in prova con gas reale ad alto e basso arricchimento in idrogeno (valori medi)

Tipo test	Ing (mmoli/min)				Out (mmoli/min)				Conversione (%-mol)		
	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	$\frac{CH_4 \text{ prod}}{(CO + CO_2)_{ing}}$
Ni5 - Alto H ₂	20,4	16,8	3,9	164,6	1,2	2,5	38,1	68,7	94,1	84,9	92,1
Comm. - Alto H ₂	20,7	17,0	4,0	164,9	3,9	3,7	35,6	75,9	81,4	78,1	83,8
Ni5 - Basso H ₂	18,1	14,9	3,5	75,2	1,6	13,2	24,2	20,7	91,1	11,5	62,8
Comm. - Basso H ₂	20,4	16,7	3,9	77,8	6,2	12,5	20,0	27,1	69,6	25,3	43,4

Le migliori prestazioni del Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al₂₀ rispetto a quello commerciale sono confermate anche dal confronto dei valori sperimentali con quelli teorici attesi, calcolati sulla base di un modello termodinamico impostato con il software commerciale ChemCAD, schema in Figura 16, e utilizzando come dati di input le portate medie sperimentali alimentate al reattore (Tabelle 5 e 6).

Dal confronto tra dati sperimentali e dati teorici si osserva che la resa di conversione di CO e CO₂ in metano è più vicina al valore atteso per il catalizzatore sperimentale che per il catalizzatore commerciale (Figura 17). Questo risultato avvalorava dunque l'osservazione della maggiore attività catalitica del primo rispetto al secondo.

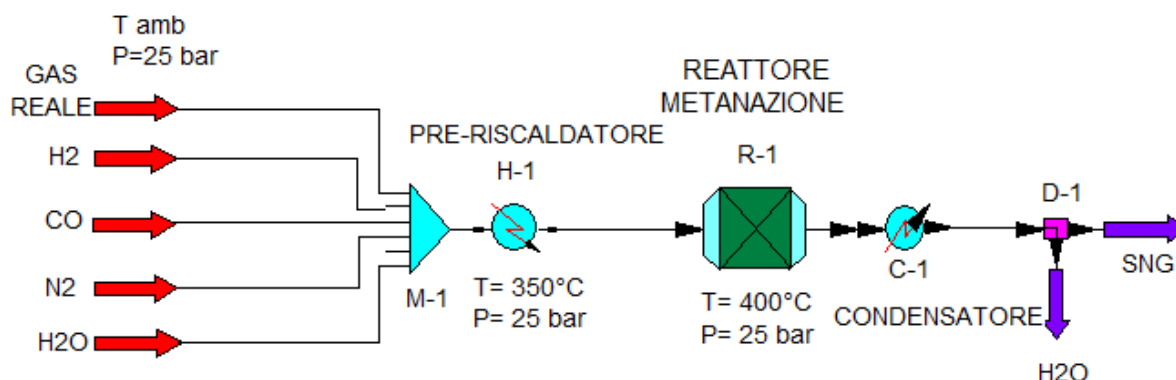


Figura 16. Schema ChemCAD adottato per il calcolo termodinamico della resa di conversione in metano di CO e CO₂ contenuti nel gas reale nelle prove "Alto H₂" e "Basso H₂"

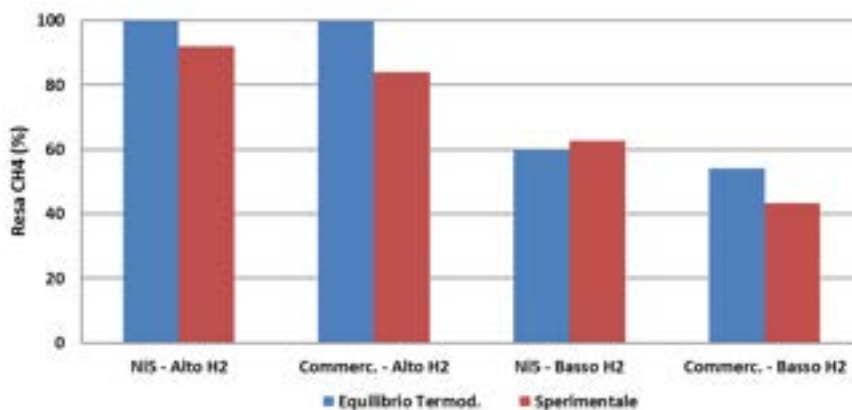


Figura 17. Efficienza di conversione di CO e CO₂ in metano: confronto tra previsione all'equilibrio termodinamico e risultato sperimentale

Sia nel caso del Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al₂₀ che del catalizzatore commerciale, dagli andamenti delle portate in uscita dal reattore di metanazione in tutte le prove si osserva una graduale riduzione nella conversione di metano. In Tabella 7 il confronto tra i valori di riferimento.

Tabella 7. Confronto portate di metano in uscita dal reattore ad inizio e fine prova

Tipo test	CH ₄ (mmoli/min)		Variazione V _{reaz.} mmoli/h	Riduzione conversione (%) (a)
	Inizio	Fine		
Ni5 - Alto H ₂	40,5	36,5	- 0,44	9,9
Comm. - Alto H ₂	38,0	33,1	- 0,54	12,9
Ni5 - Basso H ₂	24,6	22,9	- 0,28	6,9
Comm. - Basso H ₂	20,6	19,9	- 0,12	3,4

(a) Il dato in questa colonna è calcolato come $\frac{CH_4^{fin} - CH_4^{in}}{CH_4^{in}}$

Nel caso della prova con alto arricchimento di idrogeno, la riduzione della conversione del gas in metano risulta più marcata per il catalizzatore commerciale rispetto a quello sperimentale, circa 13%-mol vs 10%-mol. Nel caso della prova a basso arricchimento di idrogeno, i risultati invece indicano una minore entità della riduzione di conversione ed un ordine di prestazioni inverso, circa 7%-mol per il Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al₂₀ vs 3%-mol per il catalizzatore commerciale.

Suggerimenti sulle possibili cause di disattivazione sono desumibili dalle analisi spettroscopiche condotte sui campioni di fine prova presso i laboratori analitici del Dipartimento di Chimica Industriale dell'Università di Bologna, ed in particolare dalle osservazioni ottenute dalla spettroscopia *Raman*. Come descritto nel rapporto sullo sviluppo dei catalizzatori sperimentali di metanazione e caratterizzazioni post test [19], la spettroscopia *Raman* ha indicato presenza di carbonio sul catalizzatore commerciale, assenza invece su quello sperimentale. D'altra parte dati di letteratura, così come anche indicazioni fornite da aziende produttrici di catalizzatori commerciali, riportano per diversi tipi di catalizzatori che nel primo periodo del loro utilizzo questi tendono ad avere un naturale decadimento dell'attività catalitica che evolve poi verso una stabilizzazione. Tale tipo di decadimento può osservarsi anche per i catalizzatori sperimentali.

L'insieme delle informazioni a disposizione, sperimentali e di letteratura, portano dunque a ipotizzare che la riduzione di attività catalitica osservata in entrambi i tipi di test per i due catalizzatori, sembrerebbe essere dovuta a cause prevalenti differenti: formazione di depositi di carbonio per il materiale commerciale³, possibile effetto di una stabilizzazione per quello sperimentale.

³ Le caratterizzazioni condotte presso i lab. dell'Università di Bologna hanno evidenziato sul catalizzatore sperimentale presenza di carbonio già sul campione tal quale, ovvero prima del suo utilizzo. Tuttavia il confronto degli spettri *Raman*

5 Conclusioni

Sono state condotte prove di metanazione con gas reale di gassificazione biomasse prodotto ad un impianto pilota da 1 MWT a letto fluido bollente ricircolante internamente. Tali prove sono state finalizzate a valutare le performance del catalizzatore sperimentale $\text{Ni}_{23.7}\text{Mg}_{56.3}\text{Al}_{20}$ identificato come il più promettente a valle dell'attività sperimentale condotta nella precedente annualità. Nello specifico le prove sono state condotte adottando due diversi gradi di arricchimento in H_2 della miscela gassosa reale, denominate "Alto H_2 " ($\text{H}_2/(\text{3CO}+\text{4CO}_2)>1$) e "Basso H_2 " ($\text{H}_2/3\text{CO}>1$). Per avere un termine di confronto, nella sperimentazione condotta è stato incluso anche un catalizzatore commerciale.

In accordo con i risultati conseguiti nella precedente annualità, i risultati acquisiti nei due tipi di test hanno confermato le migliori prestazioni del catalizzatore sperimentale rispetto a quello commerciale. Quest'ultimo ha dato rese di conversione in metano leggermente più alte e più vicine a quelle teoriche previste sulla base della termodinamica delle reazioni di metanazione di CO e CO_2 . Osservati nel tempo, entrambi i catalizzatori hanno mostrato riduzione nell'efficacia di conversione del gas reale arricchito in idrogeno.

Le caratterizzazioni spettroscopiche condotte presso l'Università di Bologna sui materiali recuperati a fine prova portano a pensare a cause differenti. In particolare la spettroscopia *Raman* ha rivelato la presenza di depositi di carbonio sul catalizzatore commerciale che risultano invece assenti nel caso del catalizzatore sperimentale. Nell'insieme, a parità di condizioni testate, i risultati conseguiti validano le migliori prestazioni del catalizzatore sperimentale rispetto a quello commerciale e confermano la sua maggiore resistenza alla formazione di depositi di carbonio.

condotto sul campione pre e post-test indica differenze in quantità e qualità del carbonio rilevato sulla base delle quali è stato possibile rilevare la formazione di quello prodottosi dalle reazioni di metanazione.

6 Riferimenti bibliografici

1. http://dgsaie.mise.gov.it/dgerm/downloads/situazione_energetica_nazionale_2015.pdf
2. <http://www.qualenergia.it/articoli/20160202-consumi-import-e-produzione-di-gas-italia-dal-1997>
3. http://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2020_en
4. <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy/2030-energy-strategy>
5. <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy/2050-energy-strategy>
6. <http://www.gse.it/it/Qualifiche%20e%20certificati/Qualificazione%20impianti/Pages/default.aspx>
7. A. Demirbas. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy conversion and Management*, 2001, Vol. 42, pp. 1357-1378.
8. A. Demirbas. Progress and recent trends in biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2007, Vol. 33, pp. 1-18.
9. J. Kopyscinski, T. J. Schildhauer, Serge M.A. Biollaz. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009. *Fuel*, Vol. 89, 2010, pp. 1763–1783.
10. G. Aranda Almansa, L.P.L.M Rabou, C.M. van der Meijden, A. van der Drift. ECN System for Methanation (ESME). In *Proceedings of the 23rd European Biomass Conference and Exhibition*, June 1-4, 2015, Vienna (Austria), pp. 1022 – 1027.
11. Eric Zinn. GoBiGas Technical successes and economic challenges. European Biofuels Technology Platform (EPTP), 21 June 2016. Scaricabile al link: http://www.biofuelstp.eu/spm7/03_03_Zinn.pdf
12. S. Fendt, A. Buttler, M. Gaderer and H. Spliethoff. Comparison of synthetic natural gas production pathways for the storage of renewable energy. *WIREs Energy Environ*, 2016, Vol. 5, pp. 327 - 350.
13. N. Couto, A. Rouboa, V. Silva, E. Monteiro, K. Bouziane. Influence of the biomass gasification processes on the final composition of syngas. *Energy Procedia*, 2013, Vol. 36, pp. 596 – 606.
14. H. Boerrigter, R. Rauch. Review of applications of gases from biomass gasification. ECN-RX--06-066, June 2006. Scaricabile al sito: <https://www.ecn.nl/publications/default.aspx?nr=ECN-RX--06-066>
15. 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.
16. 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. Rapporto di attività RdS/PAR2014/157, scaricabile al sito: http://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/biomasse
17. 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 RdS/PAR2014/159, scaricabile al sito: http://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/biomasse
18. D. Barisano R. Agostini, A. Villone, F. Nanna. Studio di sorbenti per l'arricchimento in H₂ e cattura di CO₂ di gas reale da gassificazione biomasse. Rapporto di attività RdS/PAR2015, di prossima pubblicazione sul sito: http://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/biomasse
19. F. Basile, G. Fornasari, E. Lombardi, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari. Catalizzatore di metanazione Ni/Mg/Al: trasferimento della fase attiva su supporti metallici e schiume. Rapporto di attività RdS/PAR2015, di prossima pubblicazione sul sito del progetto *Ricerca di Sistema Elettrico*: http://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/biomasse