



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Metanazione della CO₂ con H₂

Vincenzo Barbarossa, Giuseppina Vanga

METANAZIONE DELLA CO₂ CON H₂

Vincenzo Barbarossa, Giuseppina Vanga (ENEA)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: 2.2 – Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

Per la descrizione dell'apparato e delle procedure sperimentali relative alla reazione di metanazione di CO₂ con idrogeno, si rimanda al primo rapporto emesso nel 2010 dove sono anche riportati i primi risultati dell'attività.

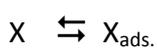
Nel presente rapporto si discuteranno gli aspetti cinetici della reazione di conversione CO₂/CH₄ su catalizzatore Ni nell'intervallo di temperatura 200 °C – 400 °C ed in condizioni di pressione atmosferica. Il catalizzatore è costituito da polvere di Ni di dimensioni medie pari a 43 nm. Il materiale è stato utilizzato, sia tal quale che supportato su lana di roccia, per ottenere un letto catalitico fisso di lunghezza (Lc) variabile fra 3.5 cm e 17 cm. In queste condizioni, in funzione del flusso dei gas reagenti, il tempo di contatto è stato compreso fra 0.07 s e 50 s.

La reazione di metanazione su Ni è un tipico esempio di catalisi eterogenea dominata dalle interazioni gas-solido. Per questo tipo di reazioni risulta importante la caratterizzazione della superficie del catalizzatore solido in termini di siti attivi ai fini della reazione. L'analisi più comune per le interazioni gas-solido è quella di Langmuir in cui si considera la velocità di reazione (J) direttamente proporzionale al numero di molecole adsorbite sulla superficie del catalizzatore, cioè alla frazione coperta (coverage) del catalizzatore (θ):

$$J = k \theta$$

Per il calcolo di θ si considerano valide le condizioni per un adsorbimento secondo Langmuir, cioè: 1) solo le molecole che arrivano sulla superficie libera del catalizzatore possono essere adsorbite, mentre le altre sono riflesse elasticamente; 2) l'adsorbimento è limitato alla formazione di uno strato unimolecolare; 3) non vi sono interazioni reciproche fra le molecole adsorbite.

Il queste condizioni, per la specie X, possiamo scrivere:



$$e \quad \theta = \frac{K p}{1 + K p} \quad \text{con } K(\text{coefficiente di adsorbimento}) = k_a/k_d$$

Quando $\theta = 1$ si ha il massimo ricoprimento possibile che corrisponde alla formazione di un monolayer completo. Un catalizzatore è caratterizzato quindi, per ogni specie gassosa, dal volume massimo adsorbibile (V_m) che corrisponde al volume contenente un numero di molecole che ricoprono la superficie con un monolayer.

Noi abbiamo misurato V_m per l'H₂ e per la CO₂. Innanzitutto abbiamo riportato il volume adsorbito (V_a) di H₂ e di CO₂ in funzione della pressione parziale di H₂ e CO₂ rispettivamente, per verificare se l'adsorbimento sia secondo Langmuir. Infatti in questo caso l'andamento atteso è come riportato in figura 1: il primo tratto corrisponde ai bassi ricoprimenti e V_a è proporzionale a p , mentre ad alti valori di p si ha la saturazione che corrisponde a $\theta = 1$.

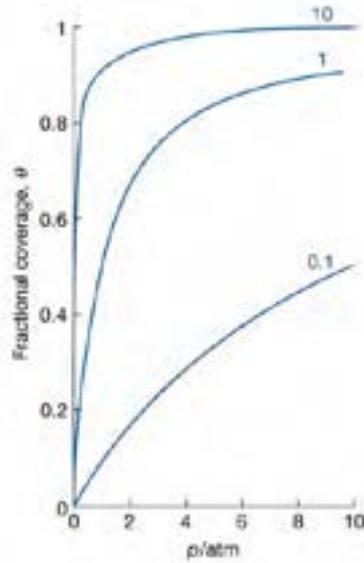


Fig. 1- Andamento del volume di gas adsorbito (in termini di coverage) in funzione della pressione parziale del gas per vari valori di K

Il volume adsorbito è stato calcolato nel seguente modo:

$$(V_a)_{H_2} = 4 \phi_{H_2} \frac{R T}{p_{H_2}} \mathfrak{K}$$

$$(V_a)_{CO_2} = \phi_{CO_2} \frac{R T}{p_{CO_2}} \mathfrak{K}$$

Per le condizioni sperimentali riportate di seguito:

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\phi_{\text{tot.}} = 1200 \text{ sccm}$$

$$\phi_{H_2} = 150 \text{ sccm} - 1000 \text{ sccm}$$

$$\phi_{CO_2} = 150 \text{ sccm}$$

$$\phi_{N_2} = 900 \text{ sccm} - 50 \text{ sccm}$$

Catalizzatore = 6 g di Ni in 78,2 g di Lana di Roccia

abbiamo per H₂ e CO₂ gli andamenti di (V_a)_{H₂} e (V_a)_{CO₂} come nella figura 2.

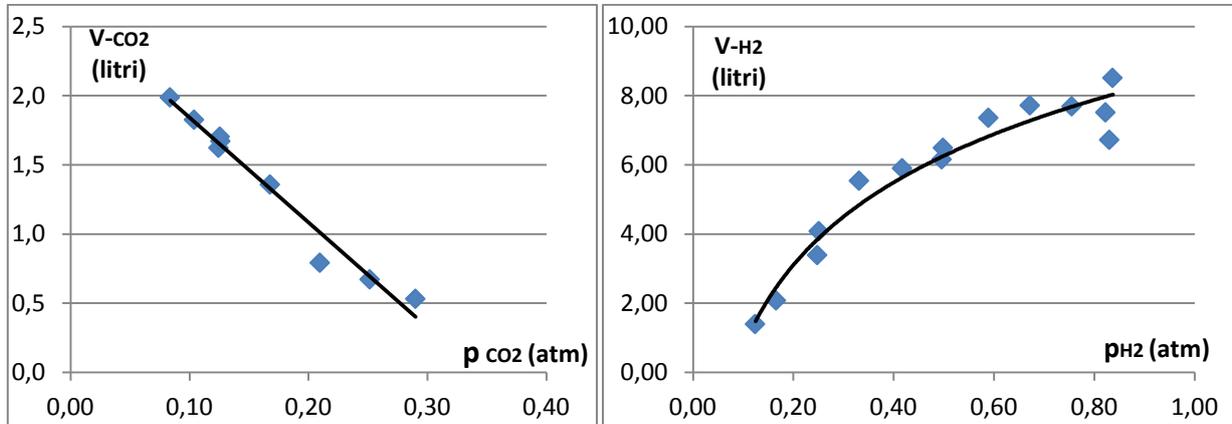


Fig. 2 - Andamento del volume adsorbito per la CO₂ e per l’H₂ in funzione della loro pressione parziale

Si nota come mentre per l’idrogeno l’andamento è tipicamente Langmuir, per l’anidride carbonica non possiamo applicare lo stesso tipo di analisi. Il fatto che (V_a)_{CO₂} diminuisca all’aumentare della p_{CO₂} fa pensare ad un veloce adsorbimento della CO₂ con una rapida saturazione dei suoi siti.

Supponendo l’adsorbimento dell’idrogeno indipendente da quello della CO₂ e considerando, come ragionevole e ben documentato in letteratura, l’adsorbimento dissociativo (H₂ == 2 H_{ads}), possiamo scrivere per l’H₂:

$$K = \frac{\theta^2}{p(1-\theta)^2} \quad \text{con} \quad \theta = \frac{V_a}{V_m}$$

La precedente equazione può essere scritta come:

$$\frac{1}{V_a} = \frac{1}{p^2} \frac{1}{V_m \sqrt{K}} + \frac{1}{V_m}$$

Riportando 1/V_a in funzione di 1/p² si ottiene V_m dalla pendenza della retta.

Per l'idrogeno, si misura quindi la resa di conversione in funzione di p_{H_2} , mantenendo costante la temperatura, il flusso totale e la p_{CO_2} per ottenere il valore di V_m . L'andamento di $1/(V_a)_{H_2}$ in funzione di $1/p_{H_2}^2$ è riportato in figura 3, per le condizioni sperimentali già descritte.

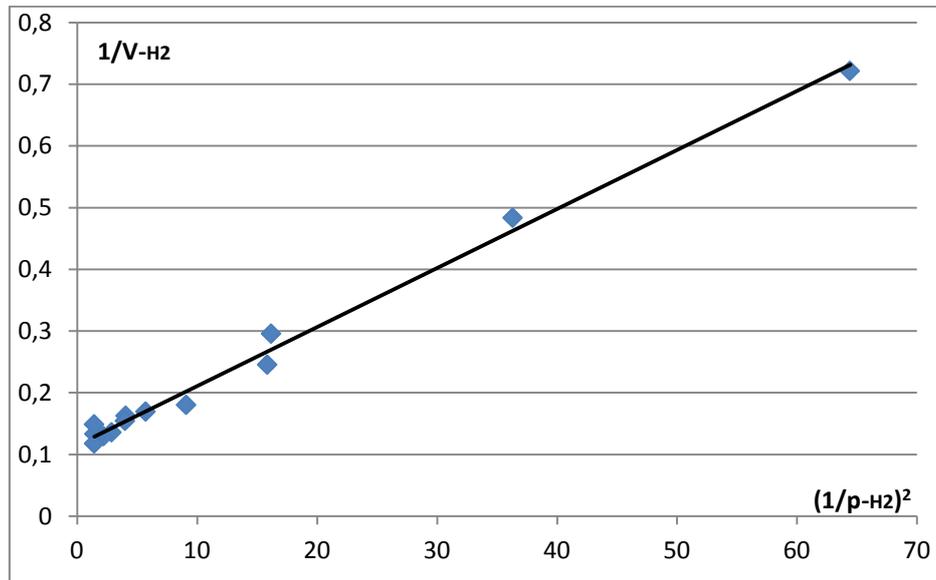


Fig. 3 – Determinazione grafica di V_m per l'idrogeno

Il risultato fornisce $(V_m)_{H_2} = 8.69 \text{ l}$

Dal valore di V_m possiamo valutare il numero di siti attivi (S) presenti sulla superficie del catalizzatore:

$$S = \frac{P V_m}{R T} 6,22 \cdot 10^{23}$$

Per l' H_2 otteniamo un numero di siti attivi pari a: $S = 1.15 \cdot 10^{22}$.

Calcolato S , si può calcolare il TON (Turnover number) che è il numero di molecole di prodotto (CH_4) per siti attivi e per grammi di catalizzatore. L'andamento del TON in funzione della p_{H_2} e della p_{CO_2} è riportato nella figura 4.

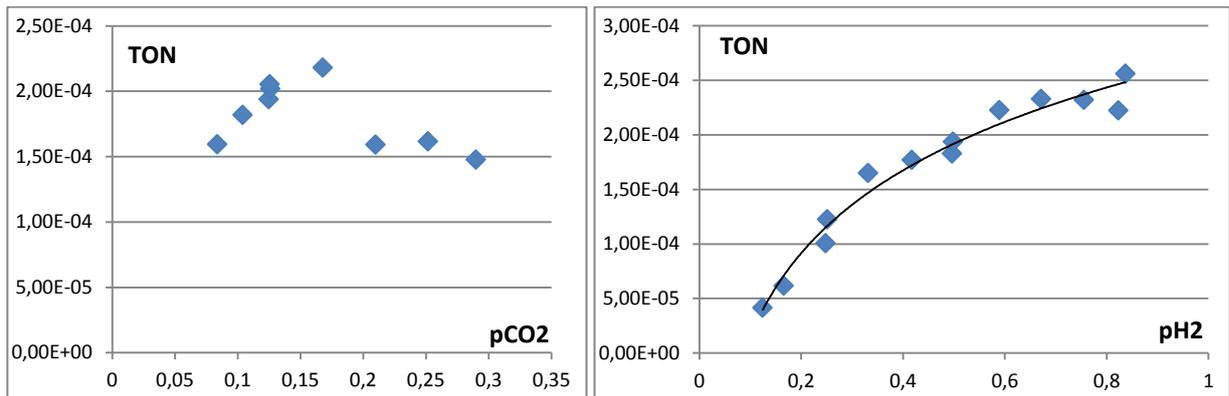


Fig. 4 – Andamento del TON in funzione della pressione parziale di CO₂ e di H₂

La procedura ora descritta è stata applicata per valutare le performance del catalizzatore in diverse condizioni. Per esempio quando 0.2074 g di Ni sono dispersi in 0.597 g di lana di roccia, si ottiene un $(V_m)_{H_2} = 97,3$ ml ed un numero di siti superficiali $S = 1.39 \cdot 10^{21}$.

Il numero dei siti catalitici per grammo di Ni è, nei casi riportati, rispettivamente: $1.9 \cdot 10^{22}$ siti/g Ni e $0.7 \cdot 10^{22}$ siti/g Ni.

Questi ultimi due risultati, ottenuti da due diversi run sperimentali, mostrano come la procedura possa essere utilmente impiegata per confrontare diversi catalizzatori.

Il valore di S è stato utilizzato per valutare l'effetto dell'avvelenamento sul catalizzatore quando questo è esposto ad inquinanti. Il più comune inquinante presente in un syngas o in un fumo derivante dalla combustione del carbone è l'acido solfidrico (H₂S). Per simulare l'effetto dell'H₂S sulla reazione di metanazione, abbiamo flussato sul nostro catalizzatore 50 sccm di una miscela di H₂S(2%) in N₂ e misurato la resa di conversione CO₂/CH₄ ad intervalli di tempo prestabiliti. Un contenuto di H₂S pari al 2% è di molto superiore a quelli riscontrati in effluenti reali, dove l'H₂S è presente nella misura di qualche decina di ppm, così le nostre condizioni sono particolarmente stressanti per il catalizzatore. L'andamento di α in funzione del tempo di avvelenamento è riportato nella successiva figura 5.

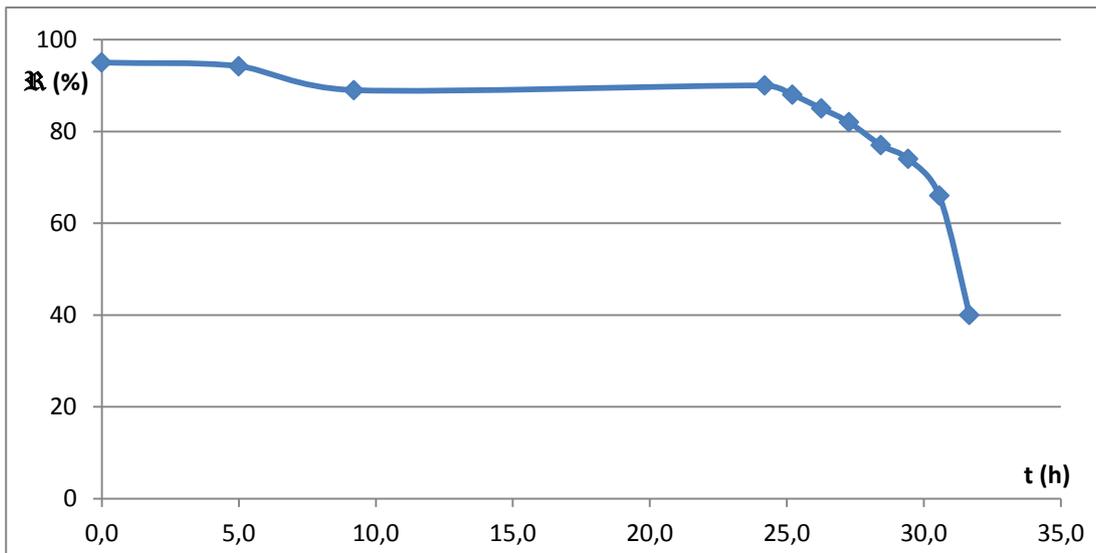


Fig. 5 – Effetto del tempo di esposizione ad H₂S sulla resa di conversione.

Si nota come il catalizzatore mantenga la sua efficienza praticamente inalterata fino a 25 h e poi degrada fino a disattivarsi velocemente all'aumentare del tempo di avvelenamento. Su un catalizzatore avvelenato, dopo 31,5 h, quando cioè l'efficienza è calata al 40 %, è stata eseguita l'analisi di Langmuir ed il calcolo del numero dei siti attivi. Riportiamo direttamente i risultati:

Catalizzatore: 6.085 g Ni

| | Prima dell'avvelenamento | Dopo l'avvelenamento |
|--|----------------------------------|----------------------------------|
| (V _m) _{H₂} : | 350 ml | 51 ml |
| S: | 7.8 · 10 ²⁰ siti/g Ni | 1.4 · 10 ²⁰ siti/g Ni |

Dai dati riportati si può notare come il numero di siti per g di Ni prima dell'avvelenamento sia inferiore a quanto riportato prima per il Ni supportato su lana di roccia: è chiaro l'effetto positivo della dispersione che rende più accessibili le particelle di Ni. Risulta inoltre evidente l'effetto dell'avvelenamento, con una riduzione considerevole del numero di siti per g di catalizzatore, che rende conto della diminuzione dell'efficienza di conversione registrata. La misura di V_m rappresenta dunque un valido strumento per la caratterizzazione del catalizzatore.

L'attività futura vuole rivolgersi alla determinazione dell'equazione cinetica della reazione di metanazione.