



Ricerca di Sistema elettrico

## Attività sperimentale di produzione di SNG

*P. Deiana, C. Bassano, M. Subrizi*

ATTIVITÀ SPERIMENTALE DI PRODUZIONE DI SNG

P. Deiana, C. Bassano, M. Subrizi (ENEA)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo: Tecnologie per la cattura della CO<sub>2</sub> in pre-combustione

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA



## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 I PROCESSI DI PRODUZIONE DI GAS SINTETICO DA CARBONE SNG.....	6
3 ATTIVITÀ SPERIMENTALE.....	10
3.1 SET UP SPERIMENTALE.....	10
3.2 RISULTATI DEI TEST SPERIMENTALI DI METANAZIONE.....	13
4 CONCLUSIONI.....	18
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	19
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	19

## Sommario

La produzione di SNG da carbone ha visto una recente crescita di interesse dato l'aumento tendenziale del prezzo del gas e del petrolio ed un parallelo sviluppo di nuove tecnologie che permettono l'utilizzo più pulito del carbone. Tale sviluppo sta portando anche a un grande interesse nei confronti dei cosiddetti Alternative Fuels derivanti dalla gassificazione del carbone: CTL (Coal To Liquid) e SNG (Substitute Natural Gas). In particolare quest'ultimo ha grandi possibilità di mercato nel mondo del refining (utilizzato come fuel gas) oppure dell'automotive (combustibile per autoveicoli di nuova generazione), ma soprattutto può essere immesso direttamente nei gasdotti per il potenziamento delle reti di distribuzione. Va indicato che i processi SNG da carbone presentano una forte integrazione con le tecnologie CCS. Negli impianti SNG convenzionali sono infatti presenti sezioni impiantistiche che catturano per esigenze di processo la CO<sub>2</sub> o che la utilizzano come volano termico nel processo stesso per poi catturarla a valle della metanazione.

In questo contesto sono stati effettuati presso i laboratori ENEA di Casaccia una serie di test sperimentali sul processo di conversione di syngas ovvero di miscele di CO/H<sub>2</sub> in metano su catalizzatori commerciali a base di rutenio. La reazione di metanazione è fortemente esotermica, a livello industriale viene sviluppata su una serie di reattori tra i quali sono previsti diversi interstadi di raffreddamento. La possibilità che i metanatori possano arrivare in condizioni di runaway termico è molto forte. Per questo motivo i principali aspetti di ricerca ed innovazione nel processo di metanazione sono concentrati nell'integrazione di sistema e nella progettazione e realizzazione di reattori in grado di asportare il calore di reazione in modo ottimale.

Il fine ultimo dell'attività è stato quello di approfondire e studiare le problematiche legate alla reazione di metanazione, nel particolare: le migliori condizioni di processo ovvero pressione e temperatura nonché le velocità spaziali più idonee e la gestione delle temperature. L'insieme delle informazioni saranno quindi elaborate per definire una cinetica e quindi operare un successivo upgrade progettando reattori per impianti di scala maggiore.

Al fine di studiare il processo di metanazione si è allestito un apparato sperimentale operante in pressione costituito da un sistema di adduzione dei gas di reazione opportunamente miscelati che vengono inviati ad un reattore tubolare a letto fisso. L'apparato sperimentale è dotato di un sistema di analisi in continuo dei gas prodotti ed equipaggiato di termocoppie per monitorare l'andamento delle temperature sia internamente al reattore all'uscita che del gas entrante. Le temperature vengono acquisite in continuo mediante un datalogger è così possibile monitorare l'andamento del processo controllando online eventuali incrementi repentini delle temperature che potrebbero danneggiare sia il catalizzatore che il reattore compromettendo le prestazioni del sistema.

Sono stati eseguiti differenti test variando la pressione operativa (1- 5 bar visualizzata grazie ad un manometro collegato con l'interno del reattore), la temperatura (250-350°C) e la composizione della miscela incrementando il contenuto di H<sub>2</sub> fino ai valori stechiometrici (15% CO/85 %H<sub>2</sub> - 20% CO/80 %H<sub>2</sub> - 25% CO/75 %H<sub>2</sub>). I risultati indicano rese fortemente dipendenti dalla pressione di esercizio e dalla temperatura. A pressione atmosferica si sono ottenute conversioni in metano pari al 50 % che sono decisamente salite con l'incremento della pressione per arrivare a valori dell'82 % a 5 bar. Sono state indagate parallelamente le condizioni ottimali per minimizzare le reazioni parassite quali quella dello shift che sottraendo CO alla reazione di metanazione produce H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, reazione favorita a pressione atmosferica.

## 1 Introduzione

La produzione di SNG da carbone ha visto una recente crescita di interesse dato l'aumento tendenziale del prezzo del gas e del petrolio ed un parallelo sviluppo di nuove tecnologie che permettono l'utilizzo più pulito del carbone. Tale sviluppo sta portando anche a un grande interesse nei confronti dei cosiddetti Alternative Fuels derivanti dalla gassificazione del carbone: CTL (Coal To Liquid) e SNG (Substitute Natural Gas). In particolare quest'ultimo ha grandi possibilità di mercato nel mondo del refining (utilizzato come fuel gas) oppure dell'automotive (combustibile per autoveicoli di nuova generazione), ma soprattutto può essere immesso direttamente nei gasdotti per il potenziamento delle reti di distribuzione. Va indicato che i processi SNG da carbone presentano una forte integrazione con le tecnologie CCS. Negli impianti SNG convenzionali sono infatti presenti sezioni impiantistiche che catturano per esigenze di processo la CO<sub>2</sub> o che la utilizzano come volano termico nel processo stesso per poi catturarla a valle della metanazione.

In questo contesto si sono effettuati una serie di test sperimentali sul processo di conversione di syngas ovvero di miscele di CO/H<sub>2</sub> in metano su catalizzatori commerciali a base di rutenio supportati su allumina.



Tale reazione è fortemente esotermica conseguentemente industrialmente si sviluppa su una serie di reattori tra i quali sono previsti interstadi di raffreddamento. La possibilità che i metanatori possano arrivare in condizioni di runaway termico è molto forte.

Va indicato che i principali aspetti di ricerca ed innovazione nel processo di metanazione si individuano nella progettazione e realizzare di reattori in grado di asportare il calore di reazione e più in generale nell'integrazione di sistema.

Il fine ultimo dell'attività è stato quello di approfondire e studiare le problematiche legate alla reazione di metanazione, nel particolare: le migliori condizioni di processo ovvero pressione e temperatura nonché le velocità spaziali più idonee e la gestione delle temperature. L'insieme delle informazioni saranno quindi elaborate per definire una cinetica e quindi operare un successivo upgrade progettando reattori per impianti di scala maggiore.



**Figura 1.1 – Allestimento delle prove sperimentali**

## 2 I processi di produzione di gas sintetico da carbone SNG

L'interesse verso le fonti alternative a petrolio e gas è in crescita costante. La produzione di fuel e chemicals in molti Paesi si basa soprattutto su petrolio e, in misura minore, su gas naturale. È risaputo che la riserva di entrambe queste fonti fossili è limitata a un range di 40-60 anni. Al contrario, la disponibilità di carbone, considerando le riserve provate, è di circa 230 anni. Questo, unito alla possibilità di ridurre l'emissione di gas serra attraverso CCS (Carbon Capture and Sequestration) sta aumentando le possibilità di sfruttamento di tale risorsa che, ad esempio, costituisce già la prima fonte di energia per il mercato cinese. Uno schema semplificato di un impianto di produzione di gas sintetico è riportato nella figura successiva

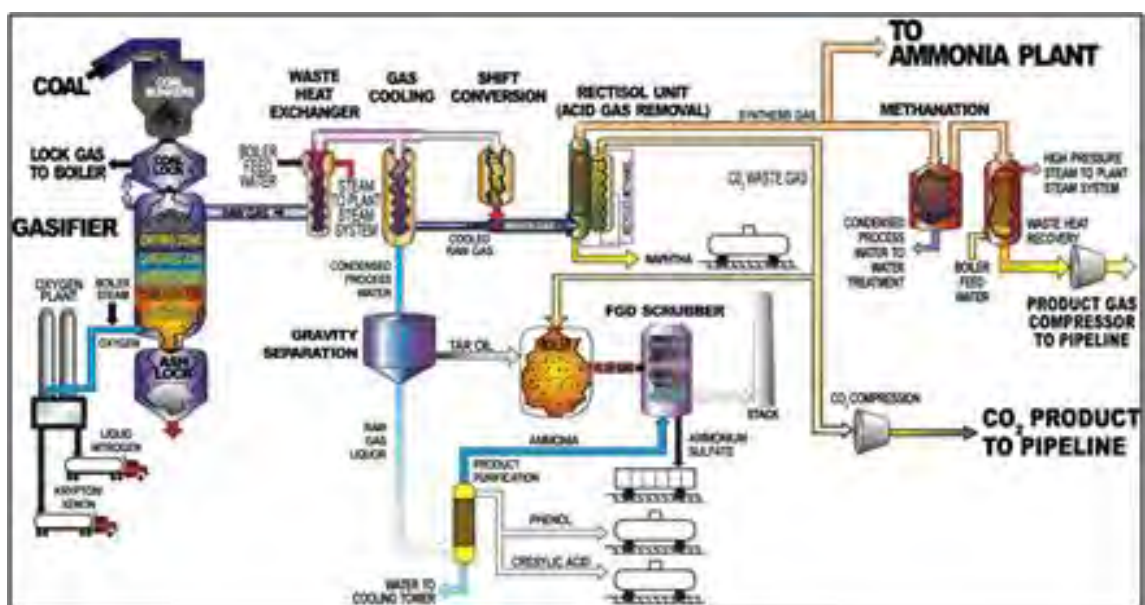


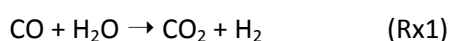
Figura 2.1- Schema a blocchi semplificato di un impianto di produzione di SNG da carbone

La gassificazione con vapore e ossigeno, l'idrogassificazione e la gassificazione catalitica a vapore sono i tre processi concorrenti utilizzati per la produzione di SNG da carbone. La prima opzione, è attualmente il metodo più collaudato e commercializzato e ne rappresenta lo stato dell'arte. In questo processo, il carbone viene gassificato con vapore e ossigeno producendo monossido di carbonio, idrogeno, anidride carbonica, metano, ed idrocarburi. A temperature e pressioni più alte, i principali prodotti sono CO e H<sub>2</sub>.

A valle la concentrazione di H<sub>2</sub> nel gas di sintesi viene aumentata grazie alla sezione di WGS. Il gas pulito, costituito principalmente da CO e H<sub>2</sub>, reagisce, in presenza di catalizzatore, nel reattore di metanazione per produrre CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O. Il gas risultante, dopo condensazione dell'acqua è gas naturale sintetico. Le componenti essenziali di impianto sono l'unità di separazione dell'aria, il gassificatore, il reattore di WGS, il cleanup ed il reattore di metanazione.

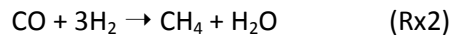
La sezione di clean up si inserisce a valle della sezione di gassificazione del carbone, i cui prodotti (syngas - CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> - con contaminanti organici - tar, H<sub>2</sub>S, ecc.) devono essere purificati prima del processo di conversione in metano. L'obiettivo della purificazione è quello di eliminare tutti i contaminanti con particolare attenzione alla rimozione di H<sub>2</sub>S che porta alla disattivazione irreversibile dei catalizzatori usati nel processo

L'SNG Process prevede uno Sweet Shift Reactor in cui avviene la reazione di Water Gas Shift di alta temperatura su catalizzatore a base di Ferro/Cromo (Rx1):





La corrente a valle dello Shift Reactor, previo raffreddamento, è inviata ai reattori di metanazione vera e propria dove la reazione (Rx2) si sviluppa su letti catalitici a base di Nichel:



Tale reazione, poiché è fortemente esotermica; non è condotta in un singolo reattore ma si sviluppa su una serie di reattori, tra i quali sono previsti interstadi di raffreddamento.

La possibilità che i metanatori possano arrivare in condizioni di runaway termico è molto forte. Tale rischio è in parte evitato dalla presenza della  $\text{CO}_2$  che può funzionare come volano termico. Questo spiega il motivo per cui alcuni propongono la purificazione della  $\text{CO}_2$  a valle della metanazione e non a monte, soluzione convenzionale invece proposta e utilizzata da altri fornitori della tecnologia di metanazione. Tale strategia permette infatti di evitare il riciclo dei gas di reazione e consente l'utilizzo di reattori non refrattariati e quindi più economici.

Va quindi sottolineato come la cattura della  $\text{CO}_2$  sia fortemente integrata in questo tipo di impianti.

Il rendimento di un impianto SNG varia nell'intervallo da 59% a 61%. Uno studio del DOE ha riportato efficienze di impianto pari al 60,4% per carbone bituminoso e pari al 59,4% per sub-bituminoso. Uno studio dell'Università del Kentucky calcola l'efficienza di un impianto SNG pari a circa il 60,1% senza la cattura di  $\text{CO}_2$  e il 58,9% con la cattura di  $\text{CO}_2$  (Gray et al. 2007).

Relativamente alla diffusione e alla maturità commerciale il processo di produzione di gas sintetico mediante la reazione di metanazione vede un attuale impiego nella produzione industriale dell'ammoniaca.

Nel caso di produzione di gas sintetico a partire dal carbone il processo ovvero la metanazione vede una maggiore complessità in quanto la CO è presente in concentrazioni maggiori e il calore prodotto ed il suo controllo risulta maggiore.

La principale problematica legata al processo, come descritto in precedenza, è legata alla rimozione del calore di reazione e ad il controllo di processo della temperature al fine di prevenire il fenomeno della sinterizzazione e prevenire la formazione di nero fumo.

Due principali tipi di processo sono idonei per la produzione di SNG: serie di reattori adiabatici a letto fisso intervallati da scambiatori di raffreddamento e con o senza ricircolo dei gas prodotti, e i reattori a letto fluido [1].

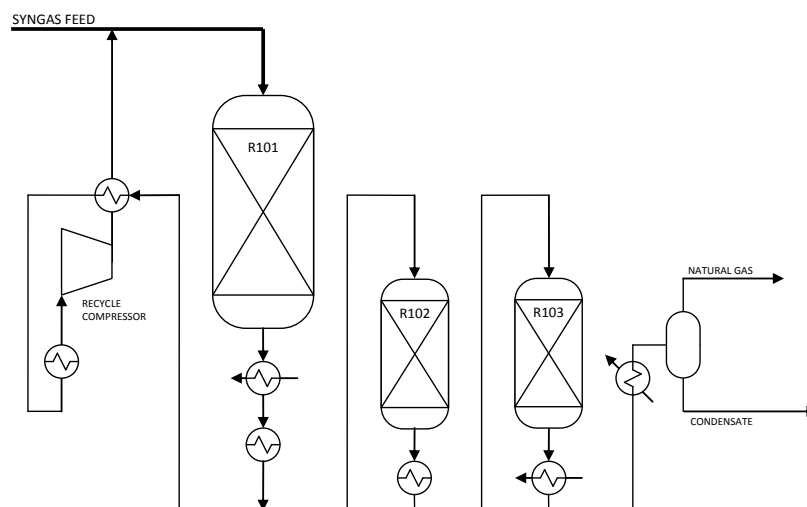


Figura 2.2- Schema del processo TEMPE (Kopyscinski et al., 2010)

Differenti impianti pilota di produzione di gas sintetico sono stati costruiti e solo un impianto di taglia industriale è attualmente in esercizio. Si tratta dell'impianto Great Plains Synfuels Plant (GPSP) in Beulah, North Dakota (USA) in esercizio da più di venti anni. L'impianto presenta più linee di conversione e converte lignite in molteplici prodotti ad alto valore di mercato. Il principale prodotto è gas naturale sintetico (1.53 miliardi  $\text{Nm}^3/\text{anno}$ ). Altri prodotti includono  $\text{CO}_2$ , ammoniaca, solfato di ammonio, nafta, fenoli e altri chemicals. L'impianto è costituito da un'unità di gassificazione con 14 gassificatori del tipo Lurgi dry bottom Mark IV, il consumo annuale di carbone è circa 6 milioni tonnellate/anno. Nel 2000 si è aggiunta una linea di trasporto della  $\text{CO}_2$  destinata ad un utilizzo per recupero del petrolio con la tecnologia EOR.

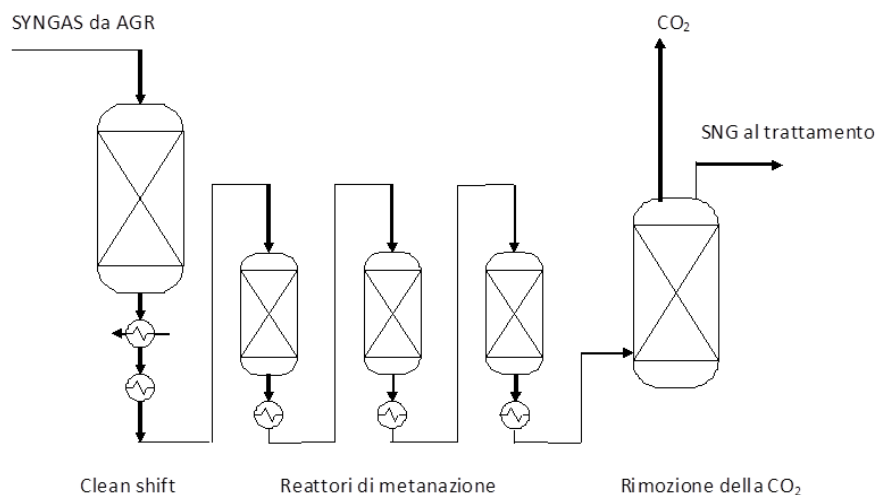
Relativamente ai letti fissi i processi sviluppati nel tempo si possono così riassumere: Lurgi, Tremp™, Conoco/BGC, HICOM, Linde, RMP and ICI/Koppers.[2]

La tecnologia TREMP è basata su catalizzatori in grado di operare a temperature elevate fino a valori di  $700^\circ\text{C}$  [3]. Il processo recupera il calore della reazione generando vapore ad alta pressione (100 bar- $540^\circ\text{C}$ ). Uno schema semplificato dell'impianto è illustrato in figura 2.2 dove il syngas purificato e con il rapporto stechiometrico idoneo alla reazione di metanazione viene alimentato a tre reattori in serie a letto fisso adiabatici. Lo schema prevede il ricircolo del gas non reagito che agisce da volano termico.

I reattori a letto fluido sono idonee per tagli grandi e per reazioni fortemente esotermiche. Le condizioni isoterme che si generano all'interno del reattore, dove il mezzo fluidizzante opera da volano termico, permettono un controllo della temperatura durante l'esercizio più semplice.

Fin dagli anni '50 numerosi progetti su scala pilota si sono sviluppati utilizzando reattori a letto fluido. (Bureau of Mines progetto negli USA, Bi-Gas progetto USA, Comflux processo in Germania).

Infine recentemente si è sviluppato il processo VESTA nel quale la rimozione di  $\text{CO}_2$  avviene a valle della sezione di produzione dell'SNG. In questo modo si utilizza il contenuto di  $\text{CO}_2$  nel gas alimentato ai metanatori come volano termico nei reattori.



**Figura 2.3- Schema semplificato del processo VESTA**

L'impianto è costituito da un reattore di shift seguito da tre reattori di metanazione in serie.

Previo raffreddamento, la corrente in uscita dal terzo metanatore è inviata alla sezione di rimozione della  $\text{CO}_2$  seguita da un ultimo reattore di trattamento del gas prodotto (Figura 2.3). Quest'ultimo reattore è caratterizzato da un catalizzatore a base di Nichel (o Rutenio a seconda delle condizioni di reazione) che viene utilizzato per affinare la composizione del SNG.

Tale strategia permette infatti di evitare il riciclo dei gas di reazione. Si ha conseguentemente una riduzione degli elevati costi operativi legati al compressore di riciclo. Inoltre la  $\text{CO}_2$  recuperata a valle dell'impianto SNG ha una purezza superiore rispetto a quella eventualmente recuperata simultaneamente alla purificazione dei syngas in ingresso al processo VESTA. Avendo una maggiore purezza, la  $\text{CO}_2$  ottenuta



potrebbe essere utilizzata per altri scopi industriali e non rientrerebbe nel computo delle emissioni in atmosfera. Nell'ottica di una sempre maggiore riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub>, questo aspetto costituisce un vantaggio non trascurabile.

Generalmente un impianto è costituito da un reattore di shift seguito da tre reattori di metanazione in serie seguito dalla sezione di rimozione della CO<sub>2</sub>.

### 3 Attività sperimentale

Sono stati effettuati presso i laboratori ENEA di Casaccia una serie di test sperimentali sul processo di conversione di syngas ovvero di miscele di CO/H<sub>2</sub> in metano su catalizzatori commerciali a base di rutenio. La reazione di metanazione è fortemente esotermica, a livello industriale viene sviluppata su una serie di reattori tra i quali sono previsti diversi interstadi di raffreddamento. La possibilità che i metanatori possano arrivare in condizioni di runaway termico è molto forte. Per questo motivo i principali aspetti di ricerca ed innovazione nel processo di metanazione sono concentrati nell'integrazione di sistema e nella progettazione e realizzazione di reattori in grado di asportare il calore di reazione in modo ottimale

#### 3.1 Set up sperimentale

Il processo di metanazione su catalizzatori a base di rutenio in differenti condizioni operative è stato testato presso un set up sperimentale opportunamente progettato e realizzato equipaggiato con sensoristica e strumentazione in grado di monitorare il processo in tutte le sue fasi ed acquisire in continuo i dati più rilevanti. Il sistema allestito è in grado di lavorare dalla pressione atmosferica a 5 bar. Il lay out dell'impianto è schematizzato in figura 3.1

Il lay out dell'impianto è schematizzato in figura 3.1

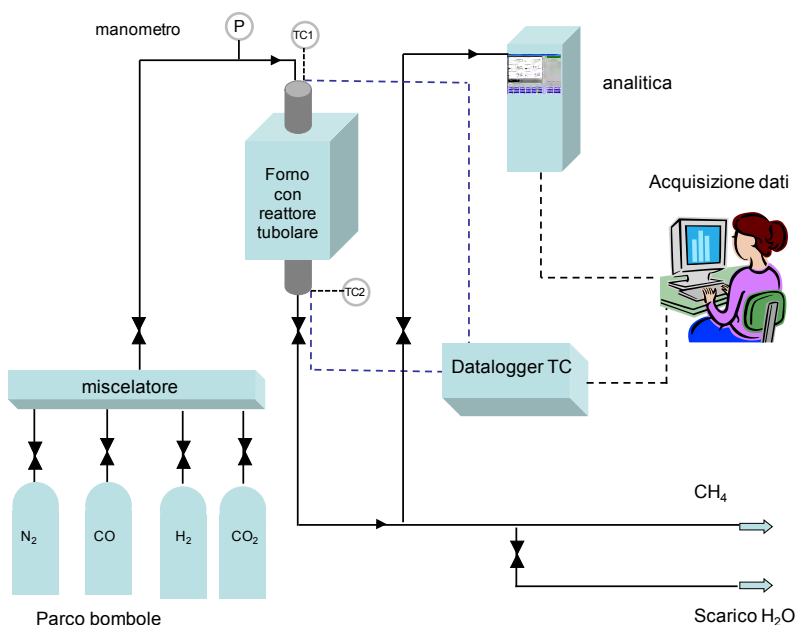


Figura 3.1. schema a blocchi dell'impianto nella sua configurazione base

I gas reagenti vengono alimentati al reattore attraverso un miscelatore (figura 3.2) che permette agendo sulle portate di inviare miscele in composizioni variabile. Si sono quindi testate differenti miscele di reagenti con composizioni H<sub>2</sub>/CO da valori sottostechiometrici a valori stechiometrici.

L'attività sperimentale ha visto una prima fase di progettazione ed allestimento del set up preso cui condurre le prove. Ci si è quindi serviti di un simulatore di natura commerciale ad ausilio della progettazione del reattore.

Il reattore tubolare del tipo a letto fisso adiabatico è stato realizzato con le dimensioni idonee ad un successivo scale up.

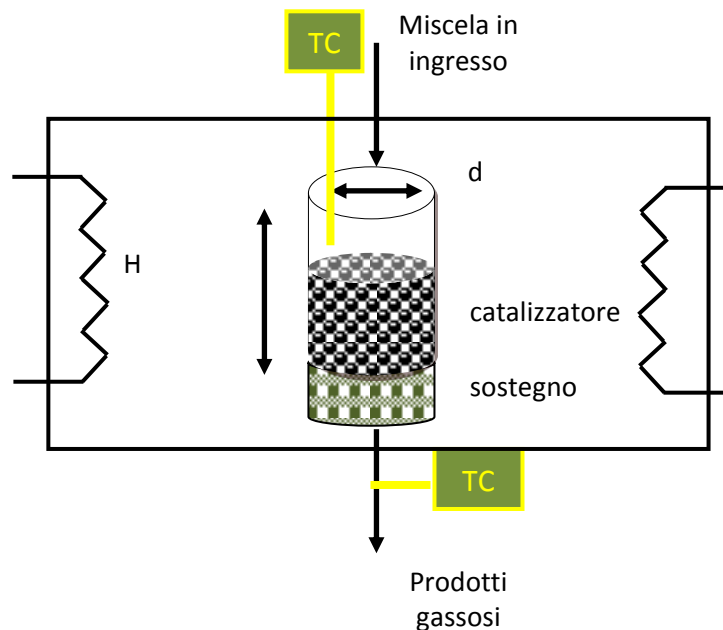


**Figura 3.2. mixer e forno di alloggiamento del reattore**

Overo le misure sono state individuate come quelle di uno degli elementi tubulari di un reattore di metanazione del tipo multi tubolare. Questa tipologia di reattori risulta la più idonea, su scala medio piccola, per realizzare processi dove è necessario smaltire il calore di reazione.

Il reattore è alloggiato in un forno elettrico che permette di effettuare la fase di start up iniziale portando il sistema reagente alla temperatura di 250°C-350°C che determina l'innesco delle reazioni catalitica.

Il forno tubolare, di fornitura Nabertherm, è equipaggiato con un sistema automatico di controllo delle temperature che permette di realizzare programmi che effettuino rampe di temperatura ed isoterme,



**Figura 3.3. schema semplificato del reattore di metanazione**

inoltre attraverso la visione su pannello dei valori misurati da due termocoppie posizionate esternamente al forno tubolare è possibile seguire il valore della temperatura impostato nella prova sperimentale.

Inoltre il reattore è stato equipaggiato con due termocoppie di tipo K posizionate sopra il letto di catalizzatore e all'uscita del reattore. Le termocoppie collegate ad un datalogger permettono la conoscenza istantanea dell'andamento del processo fornendo informazioni utili al suo controllo.

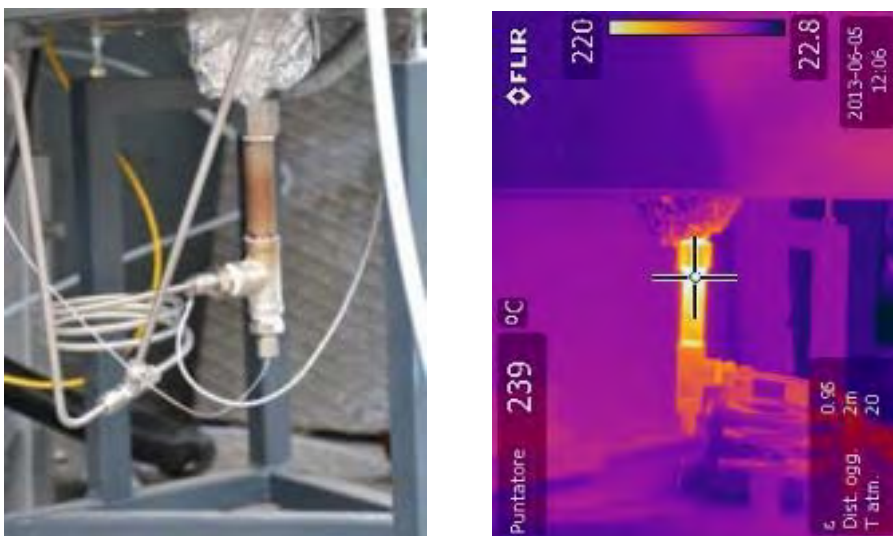


Figura 3.4. Reattore di metanazione ed utilizzo della termo camera per monitorare il processo

Va indicato che data la forte esotermicità della reazione di metanazione un’accurata conoscenza del profilo termico interno al reattore permette sia di evitare sovratemperature interne sia di interpretare i dati sperimentali e correlarli con leggi di tipo cinetico.

A tal fine il sistema è stato monitorato con l’ausilio di una termo camera, che ha permesso di controllare l’andamento nel tempo del processo e le variazioni termiche ad esso associato.

A corredo del sistema con l’obiettivo di descrivere in tutte le sue variabili il processo quali pressione, temperature, flussi e composizione si è equipaggiato il set up sperimentale di un manometro che fornisce il valore della pressione di esercizio scelta per i differenti test.

Il gas prodotto dalla reazione previa separazione dell’acqua di condensa viene inviato all’analitica per misurare attraverso l’andamento nel tempo dei composti prodotti l’andamento del processo. L’analitica è composta da un sistema modulare che preleva il campione di gas e lo invia previo raffreddamento ed eliminazione della parte condensata ad un sistema costituito da più moduli in grado di rilevare in continuo i seguenti composti: CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S. La figura 3.5 riporta il visore e il sistema di acquisizione modulare della composizione del syngas



Figura 3.5: Sistema di acquisizione della composizione del gas



Figura 3.6: Manometro e controllo dei flussi inviati

### 3.2 Risultati dei test sperimentali di metanazione

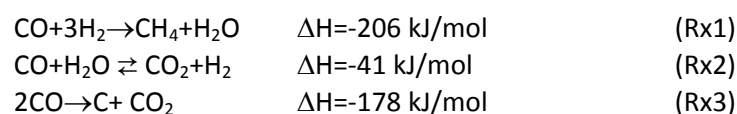
Le reazioni di metanazione è catalizzata in particolare dai composti appartenenti ai metalli di transizione, tra cui Ni, Ru, Rh, Pt e Fe.

Questa tipologia di processo viene utilizzata in ambito industriale in due distinti settori:

- la produzione di gas sintetico dal carbone (SNG)
- nei processi di produzione dell'ammoniaca dove è richiesta la purificazione del gas dal suo contenuto in CO

Altra applicazione è il settore delle celle combustibile di tipo PEM dove è necessario ridurre la concentrazione di CO ai livelli estremamente bassi (<50 ppm) per evitare l'avvelenamento degli elettrodi [4].

A seconda del tenore di CO si possono avere più reazioni competitive, nel caso di alti valori in % di CO le principali reazioni che avvengono sono [5]:



La reazione Rx2 è nota come la reazione water gas shift mentre la Rx3 è la reazione di dissociazione del CO in CO<sub>2</sub> e nero fumo nota come reazione di Boudouard.

Sia la Rx2 che la Rx3 sono reazioni parassite sia per la sottrazione di gas reagente destinato alla formazione di metano nel caso dello shift che per la formazione di nero fumo ovvero di depositi di carbonio sul catalizzatore che nel tempo porta ad una disattivazione dei siti attivi.

L'attività sperimentale si è condotta testando catalizzatori commerciali a base di Ru supportato su allumina. Generalmente l'interesse dell'attività scientifica sperimentale su questo tipo di catalizzatori si concentra sul controllo delle temperatura e sulla selettività nei confronti della metanazione del CO.

Sono stati caricati nel reattore 30 grammi di catalizzatore alloggiato sopra un letto di elementi ceramici. Il materiale ceramico ha permesso sia il sostegno del letto.

Sono stati eseguiti differenti test variando la pressione operativa (1- 5 bar), la temperatura (250-350°C) e la composizione della miscela incrementando il contenuto di H<sub>2</sub> fino ai valori stechiometrici (15% CO/85 %H<sub>2</sub> - 20% CO/80 %H<sub>2</sub> - 25% CO/75 %H<sub>2</sub>).

La procedura di avviamento della marcia si è strutturata in due diverse parti. La prima fase è quella di start-up, che porta il sistema alle condizioni di esercizio in modo graduale, flussando in atmosfera di azoto il reattore che viene riscaldato dalla temperatura ambiente a quella di esercizio di 250°C. Si sono programmate sul forno rampe di temperatura da 50°C/h.

Nella seconda fase si opera la riduzione del catalizzatore mantenendo la temperatura costante al valore raggiunto si invia un flusso di H<sub>2</sub> per 1 ora. Si procede quindi alla pressurizzazione dell'impianto fino al valore di pressione desiderato.

Terminata la fase di avviamento e portato l'impianto in condizioni di marcia si inizia ad inviare la miscela reagente.



**Figura 3.6: Foto di preparazione di un campione di catalizzatore e controllo dell'alloggiamento del reattore**

Per tutti i test che si sono svolti la marcia sperimentale ha visto le seguenti fasi:

- Avviamento e riduzione in atmosfera di H<sub>2</sub>
- Pressurizzazione dell'impianto
- invio di un flusso nel range 2,5-3 NI/min
- velocità spaziale(GHSV) 4000-6000 h<sup>-1</sup>
- variata composizione dei reagenti da miscele al 15% CO/85 %H<sub>2</sub> - 20% CO/80 %H<sub>2</sub> - 25% CO/75 %H<sub>2</sub>
- variata la pressione di esercizio da 1 a 5 bar
- fase di spegnimento in ambiente di azoto

La tabella successiva riporta le condizioni operative dei test sperimentali e la resa in metano espressa come concentrazione in volume nel gas prodotto.

**Tabella 3.1: Range di resa in CH<sub>4</sub> in funzione della pressione**

Miscela reagente (% vol.)	Pressione media (atm)	Resa media in CH <sub>4</sub> (% vol.)
25% CO/75 %H <sub>2</sub>	1	40 -50 %
25% CO/75 %H <sub>2</sub>	2-3	50-60 %
25% CO/75 %H <sub>2</sub>	3-4	60- 71%
25% CO/75 %H <sub>2</sub>	4-5	75-82 %



Il controllo della temperatura si è operato agendo sul flusso dei reagenti ovvero modificando la velocità spaziale. Ci si è serviti per il controllo dei picchi di temperatura di un ventilatore che soffiando sul reattore ha permesso di moderare gli effetti termici.

Sono state indagate parallelamente le condizioni ottimali per minimizzare le reazioni parassite quali quella dello shift che sottraendo CO alla reazione di metanazione produce  $H_2$  e  $CO_2$ .

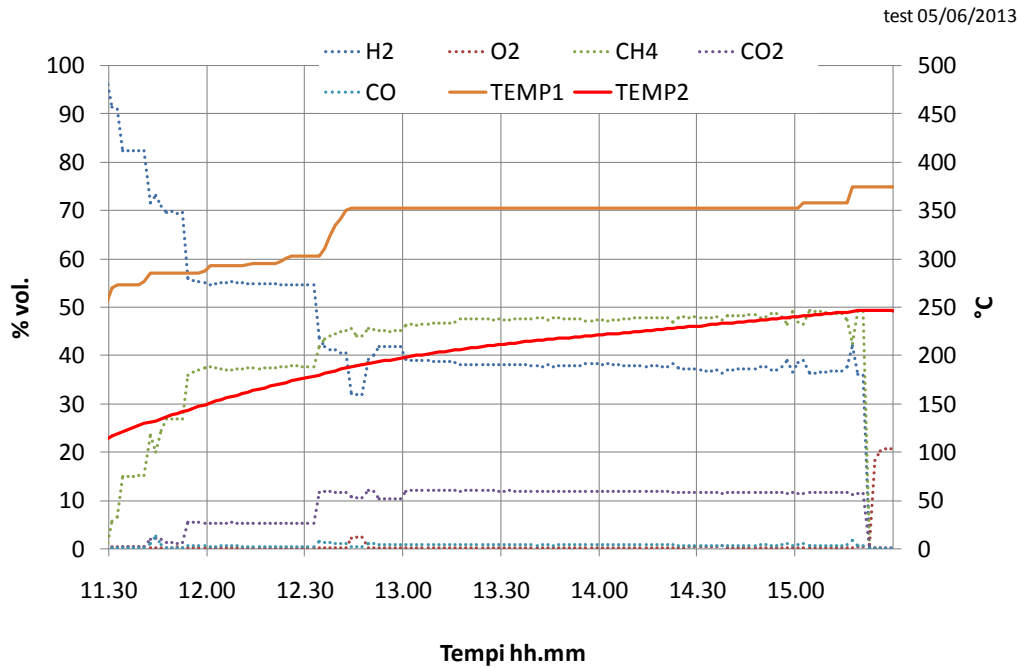


Figura 3.7. Andamento delle concentrazioni % vol del test sperimentale p=1 atm

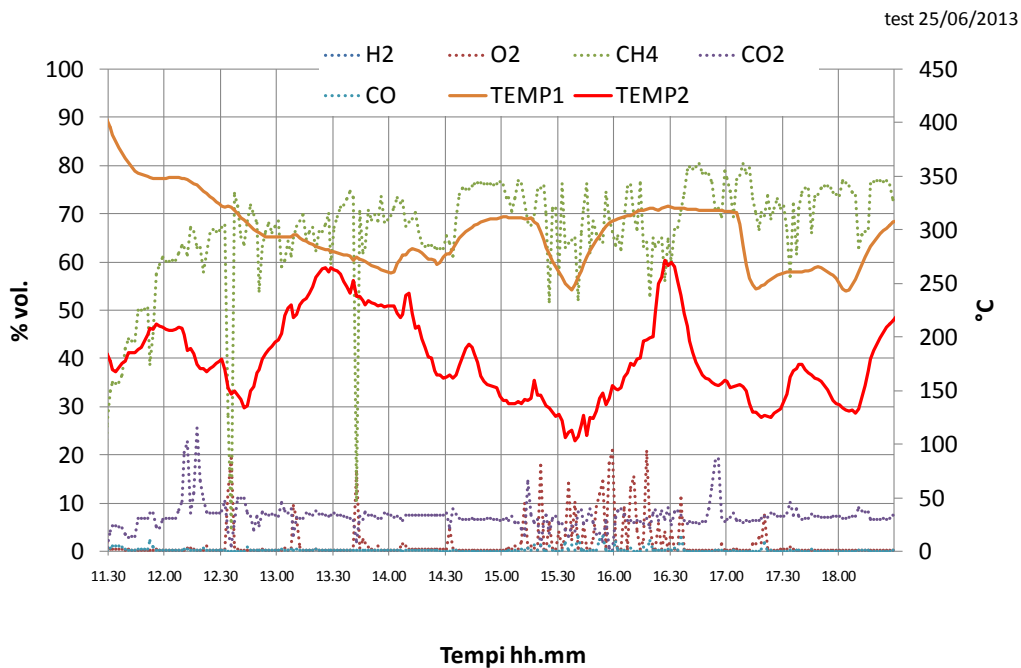


Figura 3.8. Andamento delle concentrazioni % vol del test sperimentale per differenti valori di pressione

Nei grafici successivi si riportano i risultati di alcuni dei test effettuati espressi come variazione nel tempo delle composizioni in % in volume e delle temperature. La TEMP2 indica l'andamento della temperatura registrata dalla termocoppia posizionata sopra il letto del catalizzatore mentre la TEMP1 indica il valore nel tempo della temperatura posizionata all'uscita del reattore.

Nel grafico riportato in figura 3.8, che riporta i risultati di un test eseguito a pressione atmosferica, si evidenzia una parallela concorrenzialità della reazione di shift con la reazione di metanazione con tenori di CO<sub>2</sub> presente nella miscela dei prodotti prossimo al 10 %.

Incrementando la pressione la reazione di shift risulta sfavorita rispetto alla metanazione e il tenore di CO<sub>2</sub> diminuisce notevolmente fino a scomparire per i test condotti a 5 bar.

In conclusione i risultati indicano rese fortemente dipendenti dalla pressione di esercizio e dalla temperatura. A pressione atmosferica si sono ottenute conversioni in metano pari al 50 % che sono decisamente salite con l'incremento della pressione per arrivare a valori dell'82 % a 5 bar.

Le prove condotte a 5 bar hanno visto la produzione di un tenore elevato di CH<sub>4</sub> che ha consentito l'accensione di una fiamma stabile (Figura 5.10).

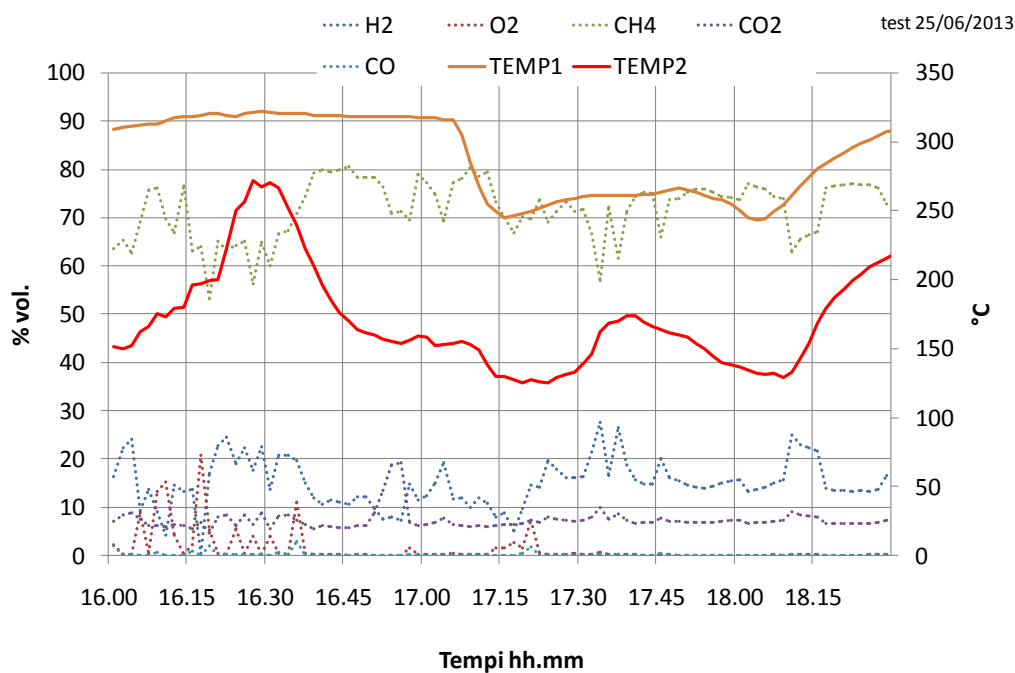


Figura 3.9. Andamento delle concentrazioni % vol del test sperimentale p=5 atm



**Figura 3.10: fiamma di combustione di  $\text{CH}_4$  prodotto**

## 4 Conclusioni

La produzione di SNG da carbone ha visto una recente crescita di interesse dato l'aumento tendenziale del prezzo del gas e del petrolio ed un parallelo sviluppo di nuove tecnologie che permettono l'utilizzo più pulito del carbone

In questo contesto sono stati effettuati presso i laboratori ENEA di Casaccia una serie di test sperimentali sul processo di conversione di syngas ovvero di miscele di CO/H<sub>2</sub> in metano su catalizzatori commerciali a base di rutenio. Il fine ultimo dell'attività è stato quello di approfondire e studiare le problematiche legate alla reazione di metanazione, nel particolare: le migliori condizioni di processo ovvero pressione e temperatura nonché le velocità spaziali più idonee e la gestione delle temperature. L'insieme delle informazioni saranno quindi elaborate per definire una cinetica e quindi operare un successivo upgrade progettando reattori per impianti di scala maggiore.

Al fine di studiare il processo di metanazione si è allestito un apparato sperimentale operante in pressione costituito da un sistema di adduzione dei gas di reazione opportunamente miscelati che vengono inviati ad un reattore tubolare a letto fisso. L'apparato sperimentale è dotato di un sistema di analisi in continuo dei gas prodotti ed equipaggiato di termocoppie per monitorare l'andamento delle temperature sia internamente al reattore all'uscita che del gas entrante. Le temperature vengono acquisite in continuo mediante un datalogger è così possibile monitorare l'andamento del processo controllando online eventuali incrementi repentini delle temperature che potrebbero danneggiare sia il catalizzatore che il reattore compromettendo le prestazioni del sistema .

Sono stati eseguiti differenti test variando la pressione operativa (1- 5 bar visualizzata grazie ad un manometro collegato con l'interno del reattore), la temperatura (250-350°C) e la composizione della miscela incrementando il contenuto di H<sub>2</sub> fino ai valori stechiometrici (15% CO/85 %H<sub>2</sub> - 20% CO/80 %H<sub>2</sub> - 25% CO/75 %H<sub>2</sub>). I risultati indicano rese fortemente dipendenti dalla pressione di esercizio e dalla temperatura. A pressione atmosferica si sono ottenute conversioni in metano pari al 50 % che sono decisamente salite con l'incremento della pressione per arrivare a valori dell'82 % a 5 bar. Sono state indagate parallelamente le condizioni ottimali per minimizzare le reazioni parassite quali quella dello shift che sottraendo CO alla reazione di metanazione produce H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, reazione favorita a pressione atmosferica.

L'insieme delle informazioni acquisite nei test sperimentali forniscono i dati necessari ai successivi scale up quali ad esempio una più accurata conoscenza della gestione del processo come l'andamento termico, le condizioni di processo più idonee per ottenere rese elevate in CH<sub>4</sub> e altre informazioni utili alla progettazione e realizzazioni di reattori del tipo a letto fisso adiabatici in grado di elaborare quantità maggiori gas.

## 5 Riferimenti bibliografici

- [1] J. Kopyscinski, T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz, Fuel 89, 1763 (2010)
- [2] M. Sudiro, A. Bertucco, in Synthetic Natural Gas (SNG) from Coal and Biomass: a Survey of Existing Process Technologies, Open Issues and Perspectives Chap. 5. Gas natural ISBN 978- 953-307-112-1, (Sciyo 2010)
- [3] H. Topsoe, From solid fuels to substitute natural gas (SNG) using TRESP. Technical report, 2008, <http://www.topsoe.com>
- [4] Paraskevi Panagiotopoulou, Dimitris I. Kondarides \*, Xenophon. E. Verykios “Selective methanation of CO over supported Ru catalysts Applied Catalysis” Environmental 88 (2009) 470–478
- [5] Jan Kopyscinski, Tilman J. Schildhauer \*, Frédéric Vogel, Serge M.A. Biollaz, Alexander Wokaun Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation Journal of Catalysis 271 (2010) 262–279

## 6 Abbreviazioni ed acronimi

CCS	Carbon Capture Storage
CTL	Coal to Liquid
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
SNG	Substitute Natural Gas
TC	Termocoppie
WGS	Water Gas Shift