



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo di una unità prototipale per la metanazione del syngas ed avvio  
alla sperimentazione

*Antonio Molino, Donatella Barisano*

SVILUPPO DI UNA UNITÀ PROTOTIPALE PER LA METANAZIONE DEL SYNGAS ED AVVIO ALLA  
SPERIMENTAZIONE

Antonio Molino, Donatella Barisano(ENEA)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

## Indice

<b>Sommario</b> .....	<b>4</b>
<b>Introduzione</b> .....	<b>5</b>
<b>1. Il Processo di Metanazione</b> .....	<b>6</b>
1.1 <i>Aspetti Termodinamici e scelta del catalizzatore</i> .....	8
1.2 <i>Aspetti Cinetici</i> .....	10
1.3 <i>Sommario tecnologico e progetti industriali per la produzione di SNG da carbone e biomasse</i> .....	15
<b>2. Catalizzatori per la reazione di Metanazione</b> .....	<b>17</b>
2.1 <i>Attività di sviluppo catalizzatori presso DTU/Haldor-Topsøe</i> .....	18
2.1.1 <i>Test sperimentali</i> .....	19
2.1.2 <i>Risultati test idrogenazione CO</i> .....	19
2.1.3 <i>Risultati test idrogenazione CO<sub>2</sub> e mix CO:CO<sub>2</sub></i> .....	20
2.2 <i>Attività di sviluppo catalizzatori di metanazione in Corea</i> .....	20
2.3 <i>Attività di sviluppo catalizzatori di metanazione in Cina</i> .....	21
2.4 <i>Attività di sviluppo catalizzatori di metanazione in Stati Uniti ed India</i> .....	21
2.5 <i>Sviluppo di una unità dimostrativa per la metanazione del syngas</i> .....	22
<b>Conclusioni</b> .....	<b>25</b>
<b>Riferimenti bibliografici</b> .....	<b>26</b>
<b>Acronimi</b> .....	<b>30</b>

## Sommario

Il progetto relativo allo sviluppo e sperimentazione di una unità prototipale per la metanazione del syngas si inquadra all'interno dell'Accordo di Programma ENEA con il Ministero dello Sviluppo Economico PAR 2011-2012 finalizzato alla produzione di energia da biomasse e scarti. In tale ambito si è preliminarmente effettuata una valutazione inerente le principali problematiche tecnico impiantistiche connesse allo sviluppo della tecnologia per la produzione di gas naturale sintetico a partire da biomasse(o carbone) quale materia prima gassificabile. Si è inoltre passati ad una rassegna dei catalizzatori utilizzati per la sintesi e su quali aspetti attualmente la comunità scientifica sta focalizzando la propria attenzione. In ultima istanza è stata sviluppata una unità prototipale con la finalità di produrre biometano da miscele di anidride carbonica, monossido di carbonio, metano ed idrogeno, al fine di simulare il syngas producibile da diversi processi di gassificazione e successivamente di renderlo operativo direttamente con il syngas reale proveniente dall'impianto di gassificazione pilota a doppio letto fluido ricircolante che, per la qualità del syngas prodotto, meglio si adatta alla produzione di biometano. Nei successivi paragrafi sarà fatta una disamina inerente i catalizzatori ritenuti maggiormente performanti per la reazione di Sabatier, nonché quelli scelti per il dimensionamento dell'unità prototipale che sono di tipo commerciale, fino ad arrivare alla descrizione delle specifiche tecniche dell'impianto bench scale nelle sue principali caratteristiche di funzionamento.

## Introduzione

I problemi di disponibilità e i costanti aumenti dei prezzi del gas naturale e del petrolio stanno ormai da diversi anni facendo riscoprire i processi di sintesi attraverso cui è possibile produrre dei sostituti. Nel caso del petrolio, molta attenzione ad esempio è rivolta ai processi attraverso cui si possono produrre carburanti, benzina e gasolio, da fonti rinnovabili, ovvero i processi di sintesi Fischer-Tropsch, mentre nel caso del gas naturale l'attenzione è rivolta alla reazione di metanazione. In entrambi i casi la materia prima da convertire è una miscela gassosa costituita da CO e H<sub>2</sub> di opportuna composizione che può essere prodotta per gassificazione sia di biomasse che di carbone.

Entrambi i processi hanno il grande vantaggio di produrre dei prodotti finali equivalenti a quelli attualmente in uso, il che conferisce loro il pregio di poter essere immessi direttamente nella rete di distribuzione e vendita, senza dover affrontare alcun cambiamento infrastrutturale e relativi costi, di contro però questi processi comportano dei costi aggiuntivi che li rendono economicamente impattanti rispetto ai corrispettivi derivanti da fonte fossili e pertanto, allo stato attuale, la comunità scientifica internazionale sta impiegando molti sforzi atti alla riduzione delle varie voci che contribuiscono al costo di produzione finale.

La produzione di gas naturale sintetico da biomasse o di rifiuti solidi attraverso processi termochimici, quali la gassificazione, rappresenta senz'altro una valida alternativa all'utilizzo di fonti fossili, difatti l'SNG potrebbe essere un elemento fondamentale per la sicurezza energetica, contribuendo a diversificare le opzioni energetiche e ridurre le importazioni di gas naturale, contribuendo così a stabilizzare i prezzi del carburante. L'utilizzo della biomassa ridurrebbe inoltre le emissioni di gas a effetto serra poiché la biomassa è un combustibile *zero emission* ed inoltre, lo sviluppo della tecnologia SNG porterebbe l'ulteriore vantaggio di contribuire alle innovazioni e sviluppo delle tecnologie *gasification-based* come la generazione di idrogeno, la gassificazione a ciclo combinato (IGCC), etc che, con l'SNG condividono il processo principale di produzione del gas di sintesi.

La produzione di biometano è simile a quella degli altri biocarburanti: la biomassa è convertita in syngas attraverso una gassificazione indiretta, cioè l'energia necessaria al processo è alimentata dall'esterno, in cui si adotta come agente gassificante il vapore[1].

Il syngas prodotto dai processi di gassificazione può essere convertito in biometano attraverso un processo di *methanation*, che ha luogo mediante l'impiego di catalizzatori, tra cui i più diffusi sono a base di nichel-allumina[2,3,4,5], sebbene sforzi maggiori sono rivolti all'utilizzo di catalizzatori operanti a pressioni più basse di quelli attualmente disponibili su mercato al fine di ridurre i costi di impianto e di processo legati alla produzione di SNG da biomasse; tale problematica è particolarmente sentita negli impianti di più piccola taglia per i quali i costi di recupero energetico impattano fortemente sui costi complessivi dell'impianto e quindi sulla scelta tecnologica.

Nel presente documento si descrivono gli sviluppi più recenti osservati nell'ambito della messa a punto della fase catalitica attiva per i quali si è indirizzati allo sviluppo di un catalizzatore che oltre all'elemento tradizionale Ni, che tipicamente contengono i catalizzatori attualmente in uso ed in commercio, contenga anche del Fe. Questi catalizzatori più recenti sono indicati come *catalizzatori bimetallici Ni-Fe*.

Differentemente dall'approccio tipico che in un prodotto/processo porta agli sviluppi successivi, nel caso dei catalizzatori Ni-Fe, l'intuizione alla base dello sviluppo di questi materiali con prestazioni migliori è nato dall'approccio modellistico e dal notevole dettaglio con cui è diventato possibile descrivere alcuni processi che avvengono in fasi eterogenee attraverso la così detta *density functional theory*, DFT.

Capofila di questa attività di R&S risultano essere l'università danese Danmarks Tekniske Universitet (DTU) e l'Haldor-Topsøe, storica firma nello sviluppo di processi di sintesi e di catalizzatori.

La conferma sperimentale della previsione teorica ha portato l'Haldor-Topsøe a depositare nel 2007 un primo brevetto (WO2007/025691-A1) ed ha innescato nella comunità scientifica internazionale rinnovato interesse verso i catalizzatori a base di Ni. A tal riguardo infatti si rilevano attività di ricerca non solo in Europa, ma anche in altre parti del mondo. Nel presente documento vengono quindi presentate anche le attività in corso presso Paesi quali la Cina, la Corea, l'India e gli Stati Uniti.

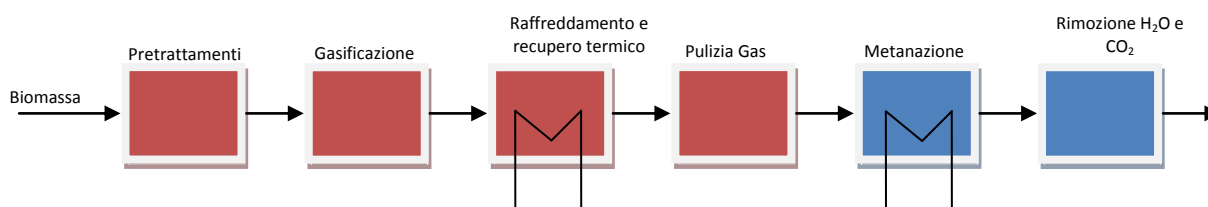
## 1. Il Processo di Metanazione

Il processo di metanazione è stato sviluppato agli inizi del secolo scorso da Sabatier e Senderens[6] attraverso le reazioni di idrogenazione del biossido del monossido di carbonio a metano su catalizzatore di Nichel, secondo le reazioni di seguito riportate:



La produzione di SNG da biomasse è una buona opzione energetica in quanto si utilizza una fonte rinnovabile, che consente la riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> e la sostituzione del gas naturale fossile. Il gas naturale sintetico è un vettore energetico contenente una concentrazione di metano superiore al 95%, che presenta il vantaggio di un'elevata versatilità ed efficienza di conversione, nonché di una facilità legata al trasporto ed alla sua distribuzione agli utenti finali per gli usi civili ed industriali.

Partendo dalle biomasse quale materia prima per la produzione di gas naturale di sintesi, un possibile schema di principio che passa attraverso i trattamenti termici delle matrici selezionata è di seguito riportato:



**Figura 1: Schema semplificato per la produzione di SNG da biomassa**

Lo schema di principio prevede un preliminare pretrattamento della biomassa ottenuto mediante essiccazione della stessa seguito poi dallo stadio di gassificazione a P atmosferica per la produzione di syngas contenente H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, e CH<sub>4</sub>, oltre che da contaminanti quali i tars, ammoniaca, acido solfidrico ed acido cloridrico, ed in piccole percentuali di idrocarburi a più alto peso molecolare rispetto al metano. Tali sostanze inquinanti dovranno poi essere rimosse in una sezione di cleaning previo recupero termico prima di essere inviati ad una sezione di metanazione che consta in una preliminare compressione del syngas prima del reattore di sintesi del metano. A completamento dello schema di processo è prevista la rimozione della anidride carbonica facilitata dalle elevate pressioni della miscela gassosa contenente biometano.

Il metano in uscita sarà così prodotto a temperatura ambiente ed alla pressione di circa 30 bar, a seconda della tipologia di processo e di impianto, pertanto già compresso nel rispetto delle prescrizioni previste dal codice SNAM RETE GAS per l'immissione in rete di distribuzione.

Allo stato attuale, diversi sono i centri di ricerca a livello europeo che si occupano della produzione di biometano da syngas, l'Università di Eindhoven [7] propone per lo studio dell'efficienza del processo di Bio-SNG tre diverse tecnologie di gassificazione: entrained flow (EF), letto fluidizzato circolante (CFB) e processo allotermico, che risulta il migliore a livello di efficienza globale.

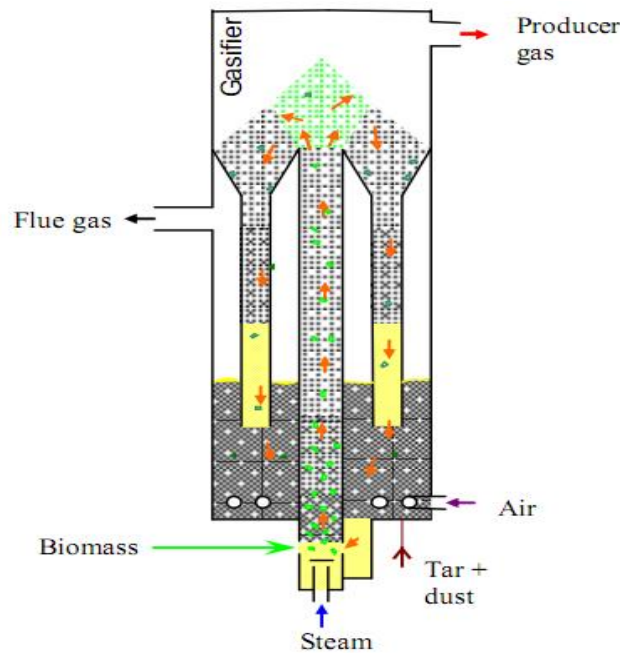
Il processo EF richiede un uso intensivo di energia legato ai pretrattamenti, difatti la biomassa viene pretrattata tramite torrefazione e milling e ridotta ad una polvere molto sottile, quindi inviata per trasporto pneumatico con CO<sub>2</sub> (inerte) al gassificatore operante a 3 MPa e 1300°C; il syngas prodotto viene prima raffreddato, fino a 600°C, poi inviato alla sezione di purificazione. Tale gassificatore usa O<sub>2</sub> come agente gassificante, contenente non più dell'1% di N<sub>2</sub> per limitarne il quantitativo nel syngas. Le dissipazioni sono circa il 2% del potere calorifico inferiore (LHV).

Il processo di gassificazione CFB prevede la pressurizzazione del cippato che viene inviato al gassificatore operante a 1 MPa e 850°C, quindi alla sezione di purificazione; si utilizza aria come agente gassificante e questo diluisce il syngas con azoto. Per ovviare alla diluizione con azoto si può in alternativa operare con O<sub>2</sub> aggiungendo vapore allo scopo di evitare gli hot spots locali all'interno del letto; in questo caso le perdite vengono considerate dell'ordine dell'1% del LHV.

Il processo di gassificazione allotermico è basato sulla tecnologia dell'ECN Milena [8], riportata in Figura 2 in cui la biomassa è alimentata al riser dove è aggiunto il 5% in peso di vapore surriscaldato. Il calore del materiale del letto (sabbia) riscalda la biomassa fino a 850°C. Il gas prodotto lascia il reattore dall'alto ed è poi inviato alla sezione di raffreddamento, recupero termico e pulizia del gas.

L'efficienza globale netta riferita al LHV, incluso il consumo d'energia elettrica ed i pretrattamenti, escluso il trasporto della biomassa, risulta rispettivamente essere del 54% per l'EF, del 58% per il CFB e del 67% per l'allotermico.

Il processo allotermico presenta la più alta efficienza del gas caldo perché le perdite di calore sono ridotte al minimo: la combinazione del calore latente del gas al camino e del gas prodotto sono le più alte, ma questo è compensato dal preriscaldamento dell'aria di combustione.



**Figura 2: Gasificazione indiretta secondo la tecnologia MILENA [8]**

Nell'ambito del progetto europeo UNIQUE coordinato dall'Università degli Studi dell'Aquila [9] sono state condotte diverse campagne di prove di gassificazione di biomassa con vapore in un reattore a letto fluidizzato, per ridurre il contenuto di tar nel gas e massimizzare la produzione di syngas attraverso l'uso di un filtro catalitico a candela consistente in una candela di ceramica commerciale per la filtrazione del gas caldo integrata con catalizzatore al Ni inserita nel freeboard del gassificatore.

Studi di letteratura mostrano che, in molti casi il rapporto  $H_2/CO$  è di molto più basso rispetto a quello desiderato[10], e pertanto sarà necessaria una fase di pretrattamento del syngas prodotto ottenibile mediante reattore di equilibrio di water-gas-shift a monte del reattore di metanazione per portare le concentrazioni a valori ottimali, infatti dati bibliografici [7,11] mostrano come, lavorando con rapporti di  $H_2/CO \geq 3$ , la CO reagisce con  $H_2$  a dare  $CH_4$  e  $H_2O$  secondo la reazione di Senderens con rese maggiori e pertanto tale approccio è da preferirsi rispetto a quello che utilizza il syngas tal quale per la reazione di metanazione.

### 1.1 Aspetti Termodinamici e scelta del catalizzatore

Le reazioni di metanazione a partire dagli ossidi di carbonio sono reazioni d'equilibrio esotermiche, che avvengono con diminuzione del numero di moli. I gas provenienti dalla gassificazione della biomassa, a valle della sezione di purificazione, saranno ricchi di CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ed H<sub>2</sub>O, che verrà condensata a valle della sezione di metanazione. Tale dipendenza è valutabile attraverso l'equazione di van't Hoff, che discende dall'equazione di Gibbs–Helmholtz e dalla definizione termodinamica di costante d'equilibrio, che permette di valutare analiticamente la dipendenza della costante termodinamica d'equilibrio dalla temperatura:

$$\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \quad (3)$$

Nella (3) è possibile notare che per una reazione esotermica,  $\Delta H_T^0 < 0$ , un aumento della temperatura determina una diminuzione della costante termodinamica di equilibrio e quindi uno spostamento della reazione a sinistra verso i reagenti.

Variazioni di pressione del sistema, hanno effetto sulla reazione, solo se  $\nu = \sum \nu_i \neq 0$  (dove  $\nu_i$  sono i coefficienti stechiometrici dei componenti che prendono parte alla reazione) infatti:

$$K_p = \text{cost} = Q_y * P^\nu \text{ con } Q_y = \prod y_i^{\nu_i} \quad (4)$$

Dalla quale quindi è possibile osservare che poiché il termine  $P^\nu$  diminuisce all'aumentare della pressione, affinché il prodotto  $Q_y * P^\nu$  resti costante, deve aumentare il termine  $Q_y$  e la reazione si sposterà dunque verso i prodotti, e viceversa per una diminuzione della pressione.

In definitiva, da un punto di vista termodinamico, le reazioni di metanazione, saranno favorite a basse temperature ed alte pressioni.

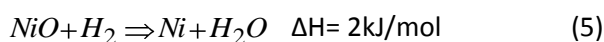
Il catalizzatore usato è a base di Ni supportato su allumina. Piuttosto ampio è lo studio e la ricerca in merito a catalizzatori più selettivi, attivi e robusti[12], sebbene recenti pubblicazioni descrivono l'idrogenazione di CO e/o CO<sub>2</sub> su Rh/SiO<sub>2</sub>, Fe/SiO<sub>2</sub> e Ni/SiO<sub>2</sub> [13,14], Rh/Y zeolite [15].

La caratterizzazione delle particelle di Rh nella zeolite Y durante l'idrogenazione della CO<sub>2</sub> mostra che il CH<sub>4</sub> è maggiormente prodotto da CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> sulla zeolite RhY. La scelta del catalizzatore è quindi di rilevante importanza per il processo di metanazione. Nel caso in esame del reattore bench scale si è scelto di operare con un catalizzatore commerciale NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> della BASF tipo G1-85 T5x5 in grado di operare in range di temperatura 230-510°C a pressioni comprese tra i 20 e 60bar come mostrato avente caratteristiche di seguito riportate:

Proprietà	Caratteristica
Nichel	54%wt
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20%wt
Geometria	5x5mm tavolette
Resistenza allo schiacciamento	>80N
Logoramento	Max 2%wt
Densità di Bulk	1,05g/cm <sup>3</sup>

**Tabella 1: Proprietà del catalizzatore BASF G1-85 T5x5**

I catalizzatori industriali sono solitamente prodotti sottoforma di ossidi e richiedono pertanto una preliminare riduzione al fine di rendere disponibili i siti attivi per catalizzare le reazioni; questo può avvenire alimentando un agente riducente quale l'idrogeno o utilizzando la stessa miscela di syngas secondo le reazioni di seguito riportate:







L'ossido di nichel potrebbe iniziare a ridursi nel range di temperatura 200-250°C ed allo stesso tempo gli ossidi di carbonio potrebbero iniziare a produrre metano. Per i catalizzatori contenenti nichel metallico esposti a gas nel quale è presente monossido di carbonio ad elevate pressioni, è possibile la formazione di carbonile di nichel,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , che è un gas estremamente tossico e stabile a basse temperature, pertanto durante le fasi di avvio del processo è necessario riscaldare fino a 200°C a pressione atmosferica e solo per temperature superiori avviare la miscela compressa, analogamente nelle fasi di spegnimento a tali temperature è conveniente cambiare alimentazione con aria o azoto fino allo spegnimento.

Tali catalizzatori hanno una shelf life di circa 4 anni sebbene la presenza di cloro e zolfo sottoforma di acidi potrebbe inficiarne il funzionamento provocando la disattivazione dello stesso.

Su scala industriale il processo di metanazione adiabatico è sviluppato dalla: PlasterMold (RPM), dalla Topsoe, processo TREMP con quattro letti fissi con ricircolo [16] e con cinque letti fissi nel processo HICOM con ricircolo. Oltre ai reattori di metanazione a letto fisso, anche i reattori a letto fluidizzato gas-solido sono stati ampiamente e con successo utilizzati per il processo di metanazione di gas di sintesi proveniente da carbone [17].

Il Bureau of Mines (Stati Uniti, Greyson et al., 1955; Schlesinger et al., 1956) e l'università di Karlsruhe, in Germania, con il processo Comflux (Hedden et al., 1986; Lommerzhei e Flockenhaus, 1978), furono capaci di misurare i profili di temperatura lungo l'altezza del reattore durante la reazione di metanazione, mentre la composizione del gas era misurata solamente all'ingresso e all'uscita del reattore.

La BCR, Bituminous Coal Research Inc. negli Stati Uniti, con il progetto Bi-Gas Project (Cobb e Streeter, 1979; Grabski e Diehl, 1973; Streeter et al., 1976; Streeter, 1977), svilupparono un reattore che permette prelievo ed analisi da metà dell'altezza del letto fluidizzato per un'analisi offline a distanza.

Il principale scopo nello sviluppo di reattori catalitici di metanazione è quello di raggiungere un'efficiente rimozione di calore, per minimizzare la disattivazione del catalizzatore dovuta a stress termici e annullare la limitazione della formazione del metano dovuta al raggiungimento dell'equilibrio chimico.

I reattori a letto fluidizzato sembrano essere favorevoli allo scopo, permettendo di poter esercire l'impianto in condizioni isoterme in ogni singolo stadio, grazie all'alto coefficiente di trasporto del calore, inoltre, il movimento delle particelle del catalizzatore attraverso il letto e la possibilità di combinare in un unico apparato le reazioni di WGS e metanazione, permette una lunga stabilità del catalizzatore dovuta alla rigenerazione interna, come recentemente dimostrato su differenti scale da Kopyscinski et al. 2010 [17].

E' stato sperimentalmente osservato che solamente in pochi casi la temperatura aumenta di circa 80°C nei primi mm del letto, e che incrementando il flusso volumetrico nel letto la formazione di hot spot diminuisce e si sviluppa un profilo di temperatura pressoché isoterma.

Tutti gli esperimenti effettuati, hanno raggiunto una conversione del CO praticamente del 100%. Viene mostrato che più del 96% della conversione del CO avviene nella parte più bassa del letto fluidizzato [18].

Yingli Wang, Liao Liu, Qiang Li, Jian Yu e Fabing Su, studiarono il confronto dell'efficienza della metanazione da syngas su reattori fluidizzati e a letto fisso a pressione atmosferica e temperatura pari a 300°C [19] osservando una distribuzione del gas  $\text{CH}_4$  prodotto pari al 62,9% in volume nel reattore a letto fluidizzato, e del 46.5% in volume nel reattore a letto fisso.

## 1.2 Aspetti Cinetici

La reazione metanazione potrebbe sembrare una reazione semplice, sebbene il suo meccanismo di reazione, intermedi di superficie, e la valutazione dello stadio limitante sono ancora oggetto di discussione per la comunità scientifica. In letteratura non esiste un unico approccio accettato per la modellazione cinetica della reazione di metanazione del CO. In letteratura sono proposti meccanismi differenti a seconda delle diverse condizioni sperimentali (temperatura, pressione parziale, tipologia di reattore e catalizzatore utilizzato) o dovuti alla interpretazione dei risultati cinetici. Alcuni approcci cinetici partono dal presupposto di descrivere la reazione senza l'assunzione di un fattore limitante utilizzando una semplice legge di potenza o un molto spesso un modello del tipo Langmuir-Hinshelwood (LH). Il primo approccio non può essere esteso ad un'ampia gamma di condizioni sperimentali mentre i modelli complessi LH contengono un gran numero di parametri cinetici. In quest'ultimo caso, è necessario conoscere i parametri che regolamentano il fenomeno dell'adsorbimento per tutte le reazioni e per tutte le specie interessate, tuttavia, l'ultimo tipo di modello è destinato a descrivere la cinetica di reazione in un ampio campo di condizioni sperimentali.

I lavori pubblicati inerenti le cinetiche di reazione per la reazione di metanazione a partire dagli ossidi di carbonio sono mostrati in tabella 2; essi riguardano per la maggior parte catalizzatori a base di nichel nelle differenti condizioni di operative ed inoltre in molti casi solo il gas prodotto all'uscita del reattore viene misurato e questo rende senz'altro di maggiore difficoltà e precisione la modellazione numerica e la riproducibilità ad altri casi sperimentali.

Catalizzatore Dp(mm)	Temp. (K)	Pressione (bar)	Modello proposto	Ea, ΔH (kJ/mol)	Commenti	Ref.
18%wt Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0x1.4	453-557	P <sub>tot</sub> : 1-25 P <sub>H<sub>2</sub></sub> : 1-25 P <sub>CO</sub> : 0.001-0.6	$r_{CH_4} = \frac{k_{CH_2} \cdot K_C \cdot K_H^2 \cdot P_{CO}^{0.5} \cdot P_{H_2}}{(+ K_C \cdot P_{CO}^{0.5} + K_H \cdot P_{H_2}^{0.5})^2}$	E <sub>A</sub> =106±1.7 ΔH <sub>H<sub>2</sub></sub> =-42±2.6 ΔH <sub>CO</sub> =-16±3.3	Assenza di diffusione nei pori	[20]
18%wt Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0x1.4	453-557	P <sub>tot</sub> : 1-3 P <sub>H<sub>2</sub></sub> : 0.2-3 P <sub>CO</sub> : 0.005-0.5	$r_{C_2H_4} = \frac{k_{CH_2} \cdot K_C^2 \cdot P_{CO}}{(+ K_C \cdot P_{CO}^{0.5} + K_H \cdot P_{H_2}^{0.5})^2}$	E <sub>A</sub> =103±1.7		[20]
5%wt Ni/SiO <sub>2</sub> 0.3x0.6	463-843	P <sub>tot</sub> : 1 P <sub>H<sub>2</sub></sub> : 0.007-1.0 P <sub>CO</sub> : 0.001-0.87	$r_{CH_4} = \frac{Z_1 \cdot P_{CO}^{0.5}}{(+ Z_2 \cdot P_{CO}^{0.5} \cdot P_{H_2}^{-0.5})^2}$		Reattore tubolare Φ 7-12mm Nessuna influenza di CH <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> O T<350°C no WGS T>450°C WGS	[29]
12%wt Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20%wt Ni/Mg/ Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.3x0.5	443-573	P <sub>tot</sub> : 1-15 P <sub>H<sub>2</sub></sub> : 1-15 P <sub>CO</sub> : 0.0002—1.5	$r_{CH_4} = \frac{k_1 \cdot P_{CO}^{0.15}}{(+ K_1 \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}^{-1})^{0.5}}$	E <sub>A</sub> =75-117 ΔH <sub>H<sub>2</sub></sub> =-69.7	Letto fluido Φ 8mm Assenza di diffusione nei pori Nessuna influenza di CH <sub>4</sub> , CO e H <sub>2</sub> O	[32,38]

Ni/SiO <sub>2</sub> 3.2	573-623	P <sub>tot</sub> : 1 P <sub>H2</sub> : 0.55-0.8 P <sub>CO</sub> : 0.2-0.45	$r_{CH4} = \frac{p_{CO} \cdot p_{H2}^3}{(1 + B \cdot p_{CO} + C \cdot p_{CO2} + D \cdot p_{CH4})^2}$		Assenza di diffusione nei pori	[31]
G65 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.35x0.42	443-483	P <sub>tot</sub> : 1 P <sub>H2</sub> : 1- P <sub>CO</sub> P <sub>CO</sub> < 0.02	$r_{CO} = \frac{k_1 \cdot p_{CO}}{(1 + p_{CO} \cdot K_{CO})^2}$	E <sub>A</sub> =42 ΔH <sub>CO</sub> =-53	Reattore tubolare Φ 10mm Nessuna influenza di CH <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> O	[26]
G65 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.35x0.42	443-483	P <sub>tot</sub> : 1 P <sub>H2</sub> : 1- P <sub>CO</sub> P <sub>CO</sub> < 0.02	$r_{CO2} = \frac{k_2 \cdot p_{CO2}}{(1 + 1270 \cdot p_{CO2})^2}$	E <sub>A</sub> =106	Reattore tubolare Φ 10mm Nessuna influenza di CH <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> O Metanazione della CO <sub>2</sub>	[26]
2; 10%wt SiO <sub>2</sub> 0.3x0.6	473-673	P <sub>tot</sub> : 1-3 P <sub>H2</sub> : 0.2-3 P <sub>CO</sub> : 0.005-0.5	$r_{CH4} = \frac{k_1 \cdot K_{CO} \cdot K_{H2} \cdot p_{CO} \cdot p_{H2}}{(1 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H2} \cdot p_{H2})^2}$	E <sub>A</sub> =84-103		[28]
Ni	533-573	P <sub>tot</sub> : 1 P <sub>H2</sub> : 1- P <sub>CO</sub> P <sub>CO</sub> : 0.047-0.65	$r_{CO} = \frac{k_1 \cdot p_{CO}^{0.5} \cdot p_{H2}}{(1 + K_{CO} \cdot p_{CO})^2}$	E <sub>A</sub> =59 ΔH <sub>CO</sub> =-23	Reattore tubolare Φ 6mm Assenza di adsorbimento dell'H <sub>2</sub> No WGS	[30]
Ni	523-623	P <sub>tot</sub> : 1 P <sub>H2</sub> : 1- P <sub>CO</sub> P <sub>CO</sub> : 0.03-0.62	$r_{CO2} = \frac{k_2 \cdot p_{CO2}^{1/3} \cdot p_{H2}}{(1 + K_{CO2} \cdot p_{CO2} + K_{H2} \cdot p_{H2} + K_{H2O} \cdot p_{H2O})^2}$			[30]
33.8%wt Ni/CaO/SiO <sub>2</sub> 0.5x1.0	453-505	P <sub>tot</sub> : 1 P <sub>H2</sub> : 0.22-0.96 P <sub>CO</sub> : 0.00008-0.14	$r_{CH4} = \frac{k_1 \cdot p_{CO}^{0.5} \cdot p_{H2}}{(p_{H2}^{0.5} + K_2 \cdot p_{CO} + K_3 \cdot p_{CO}^{0.5} \cdot p_{H2}^{0.5})^2}$	E <sub>A</sub> =81.1 ΔH <sub>2</sub> =-33 ΔH <sub>3</sub> =-23.4		[21]
5%wt Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		P <sub>tot</sub> : 6.9 P <sub>H2</sub> : 0.12-0.3		E <sub>A1</sub> =143.7 E <sub>A2</sub> =70	Nessuna influenza di	

12.5; 25.5	473-623	P <sub>CO</sub> : 0.005-0.12	$r_{CH_4} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot p_{H_2}}{k_1 \cdot (K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2}^{0.5} \cdot p_{H_2}^{0.5}) + k_2 \cdot (K_{CO} \cdot p_{CO})}$	ΔH <sub>H<sub>2</sub></sub> =-92 ΔH <sub>CO</sub> =-68.5	CH <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> O	[22]
27%wt Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.06	573	P <sub>tot</sub> : 1 H <sub>2</sub> /CO: 1.2-16	$r_{CH_4} = \frac{k_1 \cdot p_{H_2}}{1 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4}}$		Elevate diluizioni con N <sub>2</sub> Conversioni del CO<1%	[34]
27%wt Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.06	573	P <sub>tot</sub> : 1 H <sub>2</sub> /CO: 1.2-16	$r_{CO_2} = \frac{k_2 \cdot p_{H_2O}}{K_{CO} \cdot p_{H_2}^{0.5}} - \frac{k_2 \cdot p_{CO_2}}{K_{eq} \cdot p_{CO}} \left( \frac{p_{H_2}}{p_{CO}} \right)^{0.5}$		WGS	[34]
29%wt Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.2-0.4	533-573	P <sub>tot</sub> : 1-5 P <sub>H<sub>2</sub></sub> : 0.096-0.8 P <sub>CO</sub> : 0.032-0.16	$r = k_1 \cdot p_{CO}^{-0.87} \cdot p_{H_2}^{1.27} \cdot p_{H_2O}^{-0.13}$	E <sub>A1</sub> =78	0.2-0.5gr di cat. Diluizione con N <sub>2</sub> No diff. intra poro	[35]

Tabella 2: Cinetiche di reazione di metanazione con catalizzatore Ni-based

La maggior parte dei ricercatori utilizzano reattore tipo PFR con gas di riciclo[20-25] o senza gas di riciclo [26-37] per raccogliere i dati cinetici, inoltre al fine di evitare un eccessivo aumento di temperatura dovuto alla reazione esotermica, le miscele di gas utilizzate sono in molti casi altamente diluite (> 90% di gas inerte) o con piccole quantità di catalizzatore al fine di limitare le conversioni e quindi l'innalzamento della temperatura nel reattore [27, 36] . I reattori contenevano quantità di catalizzatore di poche centinaia di milligrammi fino a diversi grammi con dimensioni delle particelle da diversi  $\mu\text{m}$  [26, 28] fino a 6 mm [20]. In alcuni casi, la lunghezza del letto di catalizzatore è stato variata per le diverse campagne sperimentali[34]. Il problema con miscele di gas molto diluite e con basse conversioni di CO è legato alla necessità di misurare con precisione CO e CH<sub>4</sub> nell'intervallo dei ppmv. Studi di letteratura[20] segnalano errori di analisi anche superiori al 7-8%. Un altro grave limite di questi sistemi per studi cinetici è la necessità di raggiungere una composizione dei gas all'uscita del reattore che sia sufficientemente lontano da equilibrio chimico, tuttavia gli studi basati sulla misurazione della composizione del gas unica uscita insieme con la raccolta di informazioni sui profili di temperatura dei gas lungo l'asse del reattore permette comunque uno studio accettabile delle cinetiche di reazione.

### 1.3 Sommario tecnologico e progetti industriali per la produzione di SNG da carbone e biomasse

Negli ultimi anni, diversi concetti di reattori di metanazione sono stati sviluppati, sia a letto fisso che fluidizzati alimentati da syngas proveniente dalla gassificazione del carbone o delle biomasse. In entrambi i casi, il processo di gassificazione consente, regolando opportunamente i parametri di processo di poter per regolare il rapporto  $H_2/CO$ , spingendo verso la reazione WSG di water gas shift. La metanazione letto fluido, rispetto a quella condotta in letti fissi, consente di poter operare in condizioni isoterme grazie agli elevati coefficienti di trasferimento di calore, a differenza di quanto avviene nei letti fissi nei quali, il calore di reazione di solito viene rimosso da una combinazione di raffreddamento intermedio e gas di riciclo. A seconda del concetto, questo porta ad un differente numero di reattori, scambiatori di calore, ecc. D'altro canto però, nei reattori fluidizzati, il catalizzatore deve essere resistente all'attrito, mentre è meno soggetto a tale fenomeno nei reattori a letto fisso, sebbene le più elevate temperature raggiunte dal processo può portare al verificarsi di fenomeni di sinterizzazione.

Da circa dieci anni, molti nuovi processi sono in fase di sviluppo, in particolare con un focus sulla conversione della biomassa. A causa della geografica relativa distribuzione delle risorse biomassa, i concetti di processo per la produzione di SNG da biomassa devono considerare la logistica della biomassa. Come risultato, sia alcune grandi impianti ( $> 400 MW_{SNG}$ ) sono previsti nei siti per cui la biomassa può essere facilmente trasportato (ad esempio, porti) o un numero superiore di piccoli impianti ( $<100 MW_{SNG}$ ). Il problema principale nella scalabilità a taglie più basse è legato alla pulizia del syngas, infatti mentre in impianti di grandi taglie a partire dal carbone o biomasse, la pulizia tradizionale del gas a freddo attraverso processi industrialmente consolidati (Rectisol<sup>®</sup>, Selexol<sup>®</sup>) è più facilmente attuabile attraverso recuperi termici sul syngas prodotto fino ad abbassarne la sua temperatura in modo da eliminare i principali contaminanti del syngas, tale operazione condotta su piccola scala causa degli evidenti aggravati economici alla realizzazione e gestione dell'impianto e pertanto sono necessarie più semplici strategie di depurazione dei gas, inoltre, il contenuto di etilene di pochi punti percentuali proveniente dal processo di gassificazione può rappresentare una criticità per la stabilità a lungo termine dei catalizzatori, specie quando si opera con i reattori a letto fisso e pertanto dovrebbe essere convertito in meno specie reattive (ad esempio, per idrogenazione) a monte del processo di metanazione a letto fisso come suggerito nel concetto processo ECN, di converso tecnologie a letto fluido in condizioni isoterme consentono di conferire maggiore stabilità al catalizzatore senza la rimozione di etilene, come mostrato dalla Paul Scherrer Institute e Conzepte Technik Umwelt su scala inferiore ad  $1MW_{SNG}$ .

Un certo numero di progetti internazionali per impianti di gassificazione con produzione di SNG sono stati proposti e sono in programma di essere realizzati [39, 40, 41].

La tabella 3 riporta una panoramica in relativamente ai progetti per la produzione di SNG negli Stati Uniti e in Cina.

La maggior parte di questi impianti sono dotati di tecnologia per il sequestro della  $CO_2$ ; inoltre sia per il Newgas Kentucky che per il Southern Illinois sono proposte tecnologie TREMP<sup>TM</sup> per la metanazione.

Partendo dalla biomassa quale materia prima per la gassificazione finalizzato alla produzione di SNG solo pochi progetti hanno taglie d'impianto tali da essere annoverati, in particolare il GoBiGas Svedese dove si parte da residui forestali, analogamente è in atto un progetto per la produzione di bioSNG di tecnologia Svizzera, della PSI/CTU, accoppiato all'impianto FICFB a Güssing (Austria), attualmente valutata da esperti internazionali la tecnologia maggiormente promettente per la produzione di syngas da biomasse; il progetto è suddiviso in due fasi: la prima fase prevede  $20 MW_{SNG}$  che dovranno essere in servizio nel 2012, mentre più ambizioso il target  $80 MW_{SNG}$  previsto per essere in funzione dal 2016 [47, 48].

Progetto, continente	Alimentazione	SNG Mio m <sup>3</sup> /day	CO <sub>2</sub> capture	In funzione	Ref.
<b>Kentucky Newgas, ConocoPhillips, US</b>	carbone	4.6 - 5.4	SI		[42, 43]
<b>Freeport Plant, Hunton Energy, US</b>	petcoke	5.1	SI	2012	[44]
<b>South Heart, Great Northern Power, US</b>	carbone	2.8	SI	2012	[39]
<b>Indiana SNG, Leucadia National Co., US</b>	carbone	3.1		2011	[39]
<b>Scriba Coal Gasification Plant, US</b>	carbone	7.6		2010	[39]
<b>Lake Charles Cogeneration, US</b>	petcoke			2013	[39]
<b>Cash Creek Generation, US</b>	carbone	2.4		2012	[39]
<b>Lackawanna Clean Energy, US</b>	carbone	2.7		2012	[45]
<b>Southern Illinois Clean Energy Center, US</b>	carbone	1.9			[39]
<b>Decatur, Secure Energy Systems, US</b>	carbone	5.0	SI		[40]
<b>Power Holdings LLC, US</b>	carbone	23		2010	[46]
<b>NC 12 SNG Project, US</b>	carbone			2013	[40]
<b>Datang Hexigten SNG Project, China</b>	carbone				[41]
<b>Datang Huayin SNG Project, China</b>	carbone				[41]
<b>Shanxi SNG Project, China</b>	carbone				[41]

Tabella 3: Impianti industriali per la produzione di gas naturale sintetico



## 2. Catalizzatori per la reazione di Metanazione

Nell'ultimo decennio la descrizione teorica delle superfici di reazione ha subito notevoli sviluppi, in particolare grazie alla *density functional theory*-DFT, è stato possibile descrivere reazioni catalitiche in fase eterogenea con livelli di dettaglio e accuratezza tali da ottenere risultati teorici in ottimo accordo con quelli sperimentali.

Relativamente alla reazione di metanazione, come noto, i catalizzatori di maggior riferimento e anche commerciali sono tutti del tipo Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ovvero hanno come metallo attivo il nichel supportato su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ed elementi minoritari aggiuntivi, tipo metalli alcalini e/o nobili, la cui funzione è quella di migliorare le performance generali del catalizzatore in termini di selettività, shelf life e resistenza ai contaminanti.

Un recente screening computazionale basato sull'impiego della teoria DFT applicata ad un ampio spettro di catalizzatori eterogenei a metalli supportati, ha indicato che leghe Ni-Fe possono avere attività catalitica maggiore dei catalizzatori contenenti solo Ni.

Riducendo il contenuto di Ni, questi catalizzatori non solo sono migliori dal punto di vista del processo, ma sono potenzialmente anche meno costosi.

Dalla bibliografia disponibile in letteratura, capofila per lo sviluppo dei catalizzatori bimetallici risultano essere in Europa l'università danese DTU e l'azienda Haldor-Topsøe. Quest'ultima a valle di una estesa attività sperimentale di verifica delle previsioni modellistiche ha poi depositato un brevetto[54].

In sintesi, nello studio della DTU e dell'Haldor-Topsøe sono stati preparati una serie di catalizzatori mono e bimetallici contenenti Ni e Fe, supportati su allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e spinello (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Oltre al supporto, questi catalizzatori si sono differenziano per il carico complessivo di metallo (2.5 ÷ 30 %wt) e per l'abbondanza relativa Fe:Ni (0, 2.5, 5, 7.5, 1).

Questi catalizzatori sono stati quindi testati inizialmente nella reazione di metanazione della CO, quindi nella reazione di metanazione della CO<sub>2</sub> e di mix CO/CO<sub>2</sub>.

Dallo studio è emerso che i catalizzatori bimetallici con composizioni 25Fe:75Ni e 50Fe:50Ni hanno mostrato attività significativamente migliori e le selettività più alta, in alcuni casi anche superiori a quelle riscontrate con i catalizzatore tradizionali monometallici contenenti Ni o Fe; tale effetto è riconducibile alla formazione di leghe stabili tra questi due elementi.

Per il supporto MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, i catalizzatori con composizione 25Fe:75Ni sono risultati più attivi a carichi metallici bassi. Con concentrazioni crescenti di metallo, l'attività verso la metanazione massima è spostata verso i catalizzatori con composizione 50Ni:50Fe e non si rilevano particolari differenze tra i due supporti MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Da ultimo, relativamente alla selettività verso il metano, si è trovato che questa aumenta al crescere della conversione del CO e del carico di Ni. Attività catalitica e selettività risultano massime per il catalizzatore con carico metallico totale del 20%wt, supportato su MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Risultati interessanti si sono ottenuti anche esaminando l'attività di metanazione dei catalizzatori bimetallici nell'idrogenazione della CO<sub>2</sub>. Anche in questo caso, la valutazione sperimentale delle performance dei catalizzatori bimetallici supportati ha mostrato che la conversione di CO<sub>2</sub> in metano è significativamente più alta nel caso delle leghe Ni-Fe rispetto a quelle del catalizzatore contenente solo nichel. Una tendenza analoga si riscontra anche per l'idrogenazione simultanea di CO e CO<sub>2</sub>.

Occorre comunque precisare che quanto riportato sopra sinteticamente in effetti si riferisce a catalizzatori ottenuti con modalità standard e in condizioni di processo semplificate. Molto lavoro rimane da fare, ad esempio nell'ottimizzazione delle procedure di preparazione e messa a punto della formulazione finale, prima di poter ottenere i catalizzatori supportati Ni-Fe in grado di poter essere utilizzati efficacemente in processi reali e condotti su larga scala. Ciò non di meno i risultati acquisiti costituiscono una buona base per poter ritenere che questi catalizzatori possano essere migliorati fino ad un livello tale da trovare diffusione a livello commerciale.

Altre Paesi presso i quali si individuano gruppi che stanno svolgendo attività di ricerca per lo studio e lo sviluppo di catalizzatori bimetallici Ni-Fe sono la Corea, la Cina, l'India e gli Stati Uniti.

## 2.1 Attività di sviluppo catalizzatori presso DTU/Haldor-Topsøe

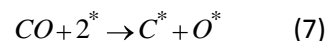
Nell'ultimo decennio la descrizione teorica delle superfici di reazione ha subito notevoli sviluppi, in particolare grazie alla teoria del funzionale densità (density functional theory, DFT) è stato possibile descrivere reazioni catalitiche in fase eterogenea con livelli di dettaglio e accuratezza tali da ottenere risultati teorici in ottimo accordo con quelli sperimentali e in taluni casi è stato possibile usare la teoria computazionale del DFT non solo come strumento interpretativo, ma anche predittivo[49], come nel caso dei catalizzatori di meta nazione.

Come noto, relativamente alla reazione di metanazione i catalizzatori di maggior riferimento e anche commerciali sono tutti del tipo Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ovvero hanno come metallo attivo il nichel supportato su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ed elementi minoritari aggiuntivi. Sebbene di formulazione segreta è noto che questi catalizzatori contengono opportune quantità di metalli alcalini e/o nobili che permettono di miglioramenti nelle prestazioni in termini di: selettività, tempo di vita, resistenza chimica ai contaminanti e termica.

Un recente screening computazionale basato sull'impiego della teoria DFT ha indicato che leghe Ni-Fe possono avere attività catalitica maggiore dei catalizzatori contenenti Ni[50].

L'identificazione di questi catalizzatori parte dalla constatazione che due importanti proprietà delle superfici dei catalizzatori sono state riconosciute determinanti ai fini dell'attività di metanazione: l'energia di dissociazione della CO e la stabilità degli intermedi che si formano sulla superficie catalitica.

Molto spesso è possibile correlare l'attività di un catalizzatore con la sua capacità a formare legami chimici con i reagenti, intermedi di reazione o prodotti. Nel caso della reazione di idrogenazione del CO, questa correlazione è stata espressa da Bligaard[51] in funzione dell'energia di dissociazione (Ediss) del CO chemiadsorbito su specifiche aree del catalizzatore denominate 'gradini'. Considerando la reazione di dissociazione come:



È possibile vedere come le specie che risultano avere attività catalitica nei confronti della dissociazione del monossido di carbonio sono renio, ferro, rutenio, cobalto, nichel, rodio, iridio platino e palladio; tra questi rutenio e cobalto presentano un massimo di attività, di circa 10 volte superiore rispetto a catalizzatori classici per la reazione di meta nazione, quale il nichel. Quasi tutti i suddetti catalizzatori danno origine a reazioni esotermiche, tranne per il platino e palladio, con calori di reazioni non trascurabile che nel caso del renio possono arrivare a 400kJ/mol. Per ovviare al problema legato all'ulteriore incremento della temperatura dovuto alla esotermicità della reazione di dissociazione del monossido di carbonio, che influisce negativamente sull'equilibrio chimico è possibile pensare ad una ottimizzazione della Ediss utilizzando elementi che danno origine a reazioni esotermiche insieme con quelli che sottraggono calore al sistema, nelle opportune proporzioni, al fine di contenere il rilascio di calore di dissociazione o di sottrarre calore al sistema di reazione, fermo restando, la possibilità di riuscire a mantenere elevate attività catalitiche con costi ridotti.

Attraverso la teoria del DFT è possibile costruire leghe bimetalliche del tipo AxB1-x (x: 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) ove A e B possono essere due qualunque degli elementi precedentemente enunciati. Il modello dell'interpolazione suggerisce un numero piuttosto considerevole, 117, di possibili catalizzatori con proprietà catalitiche di interesse. Per facilitare la selezione che porterà alla scelta di un ristretto numero di combinazioni da testare poi sperimentalmente, la scelta non avviene solo sulla base del criterio dell'ottimizzazione dell'attività catalitica attesa verso una certa reazione, ma anche sulla base del costo del metallo considerato.

Il confronto tra le prestazioni attese per i 117 possibili catalizzatori e il relativo costo è presentato di seguito nel cosiddetto diagramma di Pareto[49], nel quale si confrontano le performance dei catalizzatori di metanazione vs i costi di metalli allo stato elementare e di loro leghe.

il set ottimale è individuato tenendo conto dei due suddetti fattori, ovvero: sulla base dell'attività catalitica i catalizzatori migliori sono quelli con |Ediss - Ediss(optimal)| più piccola possibile, virtualmente zero, e sulla base del costo, che a parità di altri aspetti deve essere il più basso possibile. Sulla base di ciò si evince che, catalizzatori molto attivi si possono creare ad esempio impiegando il Ru, ma a costi molto alti, di converso,

se si vogliono contenere i costi, il miglior candidato è il Fe che tuttavia è di gran lunga meno attivo. I catalizzatori contenenti il Ni sono invece nel mezzo di questi due estremi, dove in particolare si trovano i catalizzatori bimetallici Ni-Fe.

Sulla base del criterio suggerito dal diagramma di Pareto, nel caso dell'idrogenazione del CO, gli elementi candidati da cui preparare catalizzatori di metanazione bimetallici appaiono essere il Ni ed il Fe. Per questi due elementi in effetti è anche nota l'esistenza di leghe stabili.

Questo aspetto è importante rispetto alla stabilità del catalizzatore bimetallico perché è noto in generale che materiali bimetallici sono stabili, ovvero non tendono a segregare col tempo, quando lo sono anche le loro leghe. Ci si aspetta dunque che i catalizzatori preparati da Ni e Fe siano anche stabili nel tempo.

### 2.1.1 Test sperimentali

L'attività catalitica superiore di questi catalizzatori è stata verificata inizialmente nella reazione di idrogenazione della CO[52] e successivamente anche della CO<sub>2</sub> e di loro miscele[53].

Le prestazioni dei catalizzatore Ni-Fe supportati sono state comparate con i corrispettivi contenenti solo Ni e Fe. Tutti i catalizzatori sono stati preparati con il metodo della per incipient wet impregnation, scaldati a 450 °C e ridotti sotto flusso ricco di H<sub>2</sub> a temperatura di 500 – 550 °C.

Nel primo set di test, idrogenazione CO, sono stati preparati catalizzatori supportati su MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, per questi è stato variato il carico totale di metallo e la composizione relativa Fe:Ni. Nel secondo, con approccio simile, sono stati testati catalizzatori supportati su η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2.1.2 Risultati test idrogenazione CO

Nella tabella di seguito è riportato l'elenco dei catalizzatori preparati per i test di valutazione delle performance nella reazione di idrogenazione della CO. Nella tabella sono riportati anche dati relativi alla superficie totale del materiale, misurata in accordo con la procedura BET del fisi-adsorbimento di azoto.

Dalle proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori supportati mono e bimetallici Ni-Fe, comparando i materiali di supporto utilizzati aventi area superficiale di 70 m<sup>2</sup>/g per l'MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e di 194 m<sup>2</sup>/g per l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, si osserva che il processo di preparazione del materiale catalitico non ne riduce l'area superficiale specifica (SBET), almeno fino ad un carico massimo complessivo del 20 %wt. A valori superiori invece la SBET si riduce in conseguenza di probabile formazione di larghi aggregati di ossidi. La presenza di questi aggregati chiaramente è un aspetto negativo del processo di preparazione giacché così come impedisce l'accesso dell'N<sub>2</sub> a certe aree del catalizzatore certamente ne impedirà anche l'accesso ai gas reagenti, portando così alla preparazione di un catalizzatore meno attivo di quelli con carico inferiore.

Per valutare l'effettiva attività e selettività di questi catalizzatori verso la reazione di metanazione del CO, aliquote confrontabili di materiale, circa 150 mg, sono state testate con miscele H<sub>2</sub>/CO nel range di T: 200-300 °C e alla pressione di 1 bar.

Dal confronto sull'attività catalitica a 225 °C, riscontrata su alcuni catalizzatori al variare del carico e del supporto si evince altresì che il supporto influenza l'attività catalitica del metallo[53], inoltre dalla valutazione della performance dei catalizzatori bimetallici 25Fe75Ni con differente carico metallico totale e supportati su MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> si evidenzia che ad un aumento di carico di metallo corrisponde un aumento della % di conversione del CO. Ciò è vero fino ad un carico massimo del 20 %, oltre il quale poi si osserva una inversione di tendenza. Per il catalizzatore con un carico di metallo pari al 30 % la conversione del CO si è ridotta a circa il 3%.

Una spiegazione a questo comportamento considera il fatto che nel caso di catalizzatori ad alto carico di metallo, probabilmente si producono aggregati metallici sufficientemente larghi da impedire l'accesso delle molecole di gas ai siti attivi presenti sulle superfici interne del supporto. Questa spiegazione sarebbe in effetti suffragata dai dati sulla SBET per la quale si è osservato una significativa riduzione del valore per i catalizzatori contenenti 25 e 30 %p di carico di metallo; tale trend è osservato anche alle altre temperature nell'intervallo considerato 200 – 300 °C.

Per quanto attiene alle cinetiche di reazione per i catalizzatori supportati su  $MgAl_2O_4$  con un carico massimo di metallo pari al 10%wt e relativamente a misure condotte a condizioni di flusso costante. Come si vede, nell'intervallo di temperature 200-274°C le reazioni mostrano cinetiche che sono in buon accordo con l'andamento secondo l'equazione di Arrhenius, nel quale le energie di attivazione apparenti che si ricavano hanno valori compresi tra 90 e 110 kJ/mole e pertanto in accordo con quelle ricavate in contesti simili in precedenti lavori.

### 2.1.3 Risultati test idrogenazione $CO_2$ e mix $CO:CO_2$

Questi test sono stati condotti su catalizzatori supportati su  $Al_2O_3$  ed un carico complessivo di 10 e 20 %wt[53] utilizzando catalizzatori mono e bimetallici Ni-Fe supportati su  $Al_2O_3$ [54].

Le performance dei catalizzatori sono state testate in un intervallo di temperatura di 220 – 330 °C e pressione assoluta 1.0 – 1.1 bar. Come miscela di reazione è stata adoperata una miscela gassosa di composizione: 2 %  $CO$ , 2 %  $CO_2$  e 96 %  $H_2$ . I risultati mostrano che il massimo per l'attività di metanazione si riscontra in corrispondenza del catalizzatore Ni-Fe con rapporto di 3:1 ( $Ni_3Fe$ ) ed è superiore a quella del catalizzatore contenente solo Ni.

Rispetto alla temperatura, l'andamento delle attività di metanazione è risultato confrontabile in tutto l'intervallo esplorato, risultandone abbastanza indipendente.

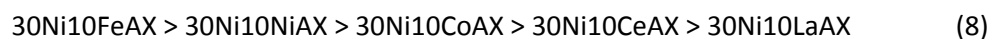
Anche i dati sulla selettività dei catalizzatori confermano che tra i catalizzatori Ni-Fe testati, il catalizzatore  $Ni_3Fe$  è quello con la selettività più alta verso l'idrogenazione di  $CO$  e  $CO_2$  a  $CH_4$ ; questo valore è molto simile a quello contenente solo Ni.

## 2.2 Attività di sviluppo catalizzatori di metanazione in Corea

I gruppi attivi sono quelli della Seul National University e la Plant Engineering Center. I primi stanno lavorando allo sviluppo di un materiale catalitico bimetallico in cui il materiale di supporto è l'allumina ( $Al_2O_3$ ). Il materiale è ottenuto per co-precipitazione di nichel in presenza di un secondo metallo su xerogel di allumina (AX).

Nel loro studio i materiali catalitici preparati contenevano un carico totale di metallo del 40%wt, ed un rapporto relativo Ni:M di 3:1, dove M è: Fe, Co, Ce, La. Tutti i catalizzatori sono stati testati con il materiale di riferimento contenente solo Ni. L'attività per ora è nella fase di preparazione dei materiali catalitici, caratterizzazione e sperimentazione su miscele sintetiche.

Da uno studio pubblicato di recente[55], dato il generico catalizzatore di forma 30Ni10MAX, per la reazione di metanazione della  $CO$  condotta con una miscela stechiometrica  $H_2/CO$  a 230 °C e 10 bar, gli autori hanno riscontrato che l'ordine di conversione del  $CO$  e di selettività segue l'ordine:



Il risultato indica quindi che, come nel caso degli studi della DTU/Haldor-Topsøe, il catalizzatore con le prestazioni migliori è quello che contiene come secondo metallo il Fe in rapporto Ni:Fe di 3:1.

Dai dati sulla resa di conversione in metano, emerge chiaramente anche come siano da preferirsi come secondo metallo gli elementi di transizione, Fe e Co, piuttosto che i lantanidi (Ce e La).

Alla Plant Engineering Center stanno lavorando allo sviluppo di un materiale catalitico  $Ni_x-Fe_{1-x}/Al_2O_3$ , ottenuto per wet impregnation di  $\gamma-Al_2O_3$ . In uno studio pubblicato[56], gli autori hanno prodotto catalizzatori con x: 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9. Questi catalizzatori sono poi stati testati con una miscela sintetica contenente  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  in reattore a letto fisso, alla T di 350 °C e alla P di 20 bar. verso la reazione di metanazione di  $CO$  e  $CO_2$  (composizione del gas:  $H_2/(3CO + 4CO_2) = 1$ ). Risultati sperimentali inerenti le performance nella reazione di idrogenazione di  $CO$  e  $CO_2$  del catalizzatore  $Ni_xFe_{1-x}/Al_2O_3$  mostrano che il catalizzatore con  $Ni_{0.7}Fe_{0.3}/Al_2O_3$  è quello per cui si osserva la maggiore conversione in  $CH_4$  (53.5 %) e la

maggior selettività (56.8 %) ed inoltre accanto al metano si ottengono anche idrocarburi leggeri del tipo C2-C5.

### 2.3 Attività di sviluppo catalizzatori di metanazione in Cina

La Cina risulta essere un Paese con limitate scorte di gas naturale, ma grandi riserve di carbone da poter convertire in SNG. Per questa ragione sta investendo sia in acquisizione di tecnologie commerciali che a programmi di R&S nazionali.

Presso la Tsinghua University di Beijing stanno lavorando allo sviluppo di un reattore micro-channel per la metanazione. Come noto la reazione di metanazione è altamente esotermica e ciò crea problemi sia tecnologici che di resa di processo.

L'obiettivo dell'attività condotta presso la Tsinghua University è quello di sviluppare reattori in grado di garantire una veloce rimozione del calore di reazione e catalizzatori ad alta attività e selettività in grado di lavorare anche a basse temperature in modo da riuscire a ridurre i noti problemi di disattivazione per stress termico e deposizione di carbone che spesso si accompagnano ad un non corretto controllo della temperatura di processo.

Nella figura di seguito è riportato una immagine dell'unità adoperata per testare i piatti metallo-ceramici su cui viene depositata la fase catalitica. Questo modulo è stato testato alloggiando sia piatti con fase attiva contenente solo Ni supportato su  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sia una fase attiva bimetallica Ni-Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



Figura 3: Reattore micro-channel[59]

I test sperimentali sono stati condotti su miscele  $\text{H}_2/\text{CO}$  a rapporto variabile da 3 a 1, a pressione di 30 atm e nell'intervallo di temperatura 400 – 550 °C. Nelle stesse condizioni di processo si riporta che i piatti contenenti fase catalitica Ni-Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hanno mostrato una maggior stabilità e tenuta dell'attività catalitica rispetto a quelli con fase attiva Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.4 Attività di sviluppo catalizzatori di metanazione in Stati Uniti ed India

Per questi due Paesi in vero non risultano molti lavori. Relativamente agli US, in effetti si trova interesse esplicito verso l'argomento solo presso il SUNCAT (Sustainable eNergy through CATalysis) della Stanford University, d'altra parte risulta anche che il DoE (Department of Energy) abbia sponsorizzato parte dell'attività condotta da alcuni degli autori dei lavori indicati nella sezione DTU/Haldor-Topsøe.

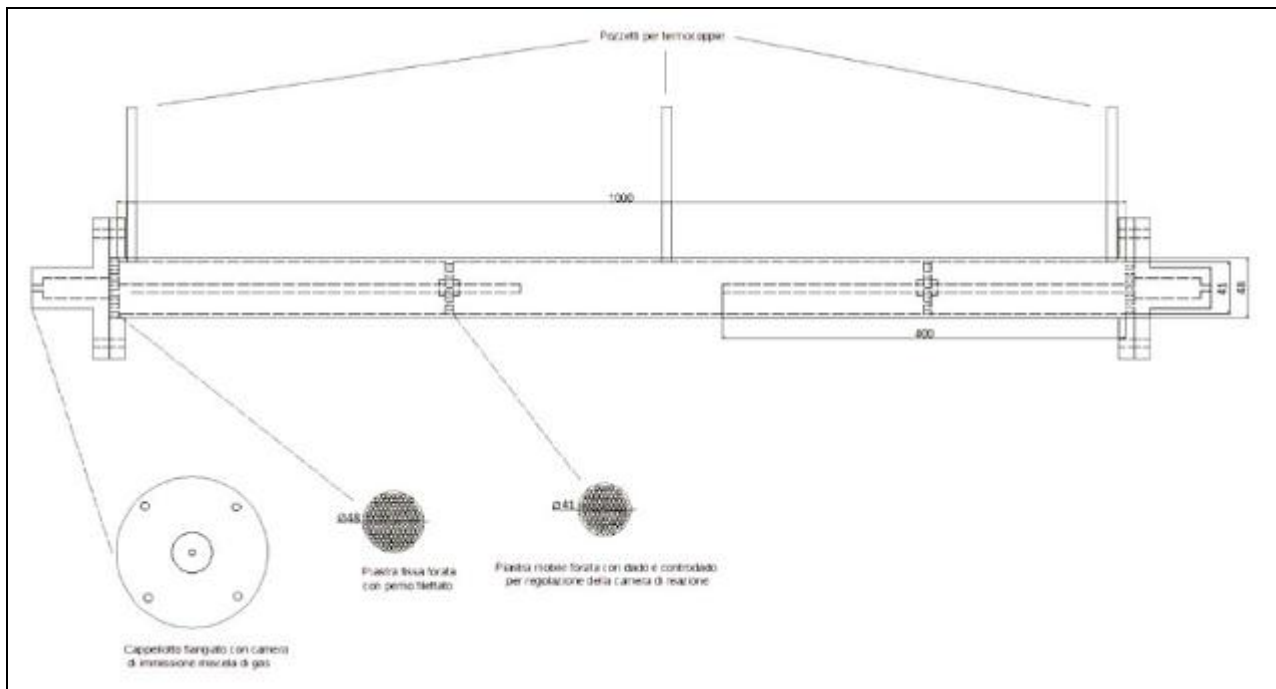
Circa l'India, in un recente convegno organizzato dall'AIChE, l'American Institute of Chemical Engineers, l'IITK (Institute of Technology Kanpur) ha presentato i risultati di un lavoro in cui sono stati preparati e caratterizzati catalizzatori bimetallici Ni-Fe supportati rispetto alla reazione di metanazione della  $\text{CO}_2$ . Nel lavoro sono stati investigati gli effetti sulle performance del catalizzatore della natura del supporto ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), del carico totale di metallo e del rapporto relativo Ni:Fe. In generale i risultati hanno confermato le prestazioni del catalizzatore di composizione  $75\text{Ni}_25\text{Fe}$  su qualunque supporto ad eccezione dell'  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

## 2.5 Sviluppo di una unità dimostrativa per la metanazione del syngas

Il sistema è stato sviluppato per la produzione di SNG mediante la reazione in fase eterogenea tra miscele di gas e di un catalizzatore commerciale a base di nichel all'interno di una camera di reazione.

A monte dell'impianto sono presenti i pacchi bombole di CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, e CH<sub>4</sub> oltre all'azoto necessario per le operazioni di inertizzazione e riscaldamento dell'unità prototipale per il testing di catalizzatori di metanazione.

L'impianto di reazione è dotato di una parte centrale costituita da un tubo flangiato avente diametro di 1½" e lungo 1m, all'interno del quale sono inseriti in maniera simmetrica due piastre mobili forate che sono fissate su due perni filettati tramite dado e controdado, in modo da permettere la regolazione della posizione delle stesse lungo i perni stessi, a loro volta sono saldati ad un'estremità a due piastre fisse, anch'esse forate; tale sistema consente di poter regolare la massa catalitica e quindi la portata di syngas alimentabile al sistema di reazione, come mostrato in figura 4:



**Figura 4: Schema dell'impianto di reazione**

Come si può notare dalla figura 4, il diametro delle piastre mobili è minore rispetto a quello delle piastre fisse, poiché le prime devono avere la possibilità di scorrere nel tubo e quindi il loro diametro deve essere pari al diametro interno del tubo, mentre le piastre fisse devono bloccarsi all'ingresso del tubo, per cui il loro diametro deve essere pari a quello esterno del tubo. Il setto centrale rappresenta la sede della massa catalitica e pertanto le piastre mobili sono atte a garantire la tenuta evitando che il gas non entri in contatto con la massa catalitica con conseguente perdita di efficienza per il processo.

Il sistema viene bloccato alle estremità da due cappellotti flangiati, ai quali sono collegate, mediante raccordi a compressione, le linee di ingresso ed uscita della miscela di gas. Sulla parte superiore dell'impianto sono saldati tre tronchetti necessari all'inserimento di pozzetti termometrici per il montaggio delle termocoppie nelle tre camere che compongono l'impianto, nello specifico la camera in cui entra il gas, quella in cui avviene la reazione con il catalizzatore e quella in cui il gas fuoriesce dall'impianto. Date le temperature raggiunte dalla miscela di gas presente all'interno dell'impianto, è stata prevista una coibentazione fissa per quanto riguarda la parte centrale ed una mobile alle estremità dello stesso, in quanto i cappellotti flangiati hanno la necessità di essere movimentati per le operazioni di carico/scarico delle masse catalitiche.

La foratura delle piastre consente al gas di attraversare il tubo, senza però permettere al catalizzatore, presente nella camera centrale di reazione, di fuoriuscire dalla stessa.

L'impianto è stato realizzato utilizzando tubo da 4cm che, per le masse catalitiche da trattare e per i GSV in gioco, rappresenta una condizione di funzionamento reale, in modo da avere informazioni di processo necessarie per la scalabilità su "n" candele in parallelo in grado di sopperire alle diverse esigenze di impianto.

Sotto questa ipotesi la massima quantità di metano producibile dalla candela catalitica sarà pertanto pari a  $160g_{CH_4}/h$  ( $0.2Sm^3/h$ ), mentre il carico termico necessario al riscaldamento della miscela di syngas può arrivare a circa  $0.5kW_{th}$ , viceversa, la formazione di vapore in uscita ed il calore fornito dalle reazioni di metanazione comporteranno la necessità di dover sottrarre calore al gas prodotto per un totale di circa  $1 kW_{th}$ , come di seguito riportato:

Alimentazione	Ingresso syngas	Uscita syngas
Monossido di carbonio	0-700 $Scm^3/s$	0-300 g/h
Biossido di carbonio	0-600 $Scm^3/s$	0-500 g/h
Idrogeno	0-2700 $Scm^3/s$	0-80 g/h
Metano	0-100 $Scm^3/s$	0-150 g/h
Azoto	0-12000 $Scm^3/s$	0-5000 g/h
Calore da fornire in	0÷0.5 kW	0
Calore da sottrarre out	0	0÷1 kW

Tabella 4: Range operativi impianto di produzione del SNG

in figura 5 viene mostrato il P&I dell'impianto, che schematizza il sistema ed i suoi collegamenti; c'è da precisare che tutta la strumentazione ed i componenti a corredo dell'intero sistema sono stati realizzati in maniera conforme alla direttiva ATEX per aree con atmosfera esplosiva.

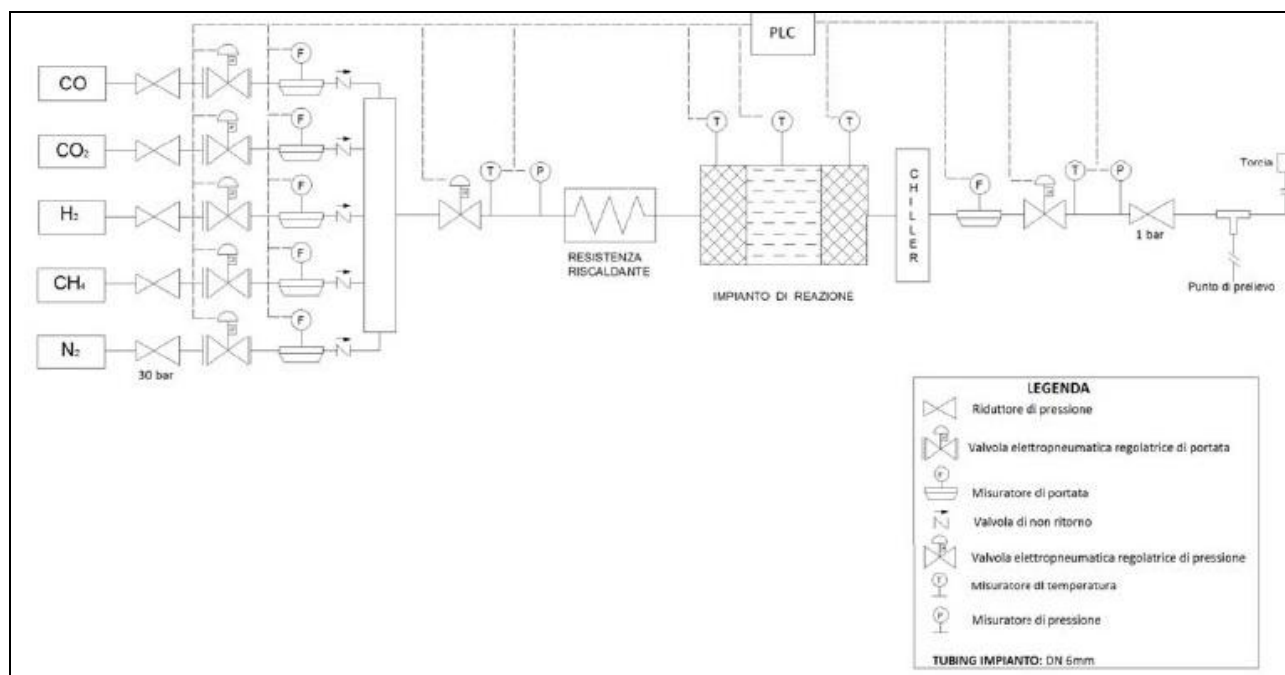


Figura 5: P&I Impianto per la produzione di SNG da syngas

All'uscita di ogni pacco bombole, è stato previsto un riduttore di pressione che abbia come pressione d'uscita proprio quella massima di esercizio del sistema. Stesso discorso per quanto concerne la regolazione dei singoli gas che costituiscono la miscela, per cui su ogni linea è prevista una valvola regolatrice di portata, il cui comando è di tipo elettropneumatico. Per poter prevedere la regolazione della portata ai valori desiderati, è stata inserita su ogni linea un misuratore massico di portata, il quale restituisce il valore misurato ad un'unità di controllo, che interviene sul pilotaggio della valvola regolatrice, fino al raggiungimento della portata desiderata.

Le condizioni di processo hanno comportato la realizzazione di tale unità prototipale in acciaio AISI 316. I gas in uscita dai singoli pacchi bombole, con i valori di portata desiderati, vengono convogliati in una camera di miscelazione e collegati all'unica linea che porta la miscela di gas verso l'impianto di reazione sulla quale sono installati:

- un misuratore di portata massica;
- una termocoppia per la misura della temperatura;
- un misuratore di pressione;

i valori misurati vengono inviati al sistema di controllo per poter monitorare i valori del gas all'ingresso dell'impianto di reazione.

Prima di entrare nell'impianto di reazione, la miscela di gas viene riscaldata, in modo da portare la temperatura della miscela di syngas al valore operativo per la reazione, con la possibilità di poter raggiungere i 500°C, superiore alla temperatura necessaria per il processo di metanazione.

La miscela di syngas reagita attraverso un condensatore che ha lo scopo di raffreddare la miscela di gas e, dal controllo dell'acqua condensato si può pertanto risalire al grado di avanzamento delle reazioni di metanazione (oltre che dalle misure on line al GC).

Sul metano in uscita dallo scambiatore di calore vengono monitorati portata, temperatura e pressione, oltre alla composizione del gas; tali parametri convergono ad una unità centrale di controllo composta da un PLC ed un pannello HMI usato come interfaccia operatore, la cui schermata è di seguito mostrata:

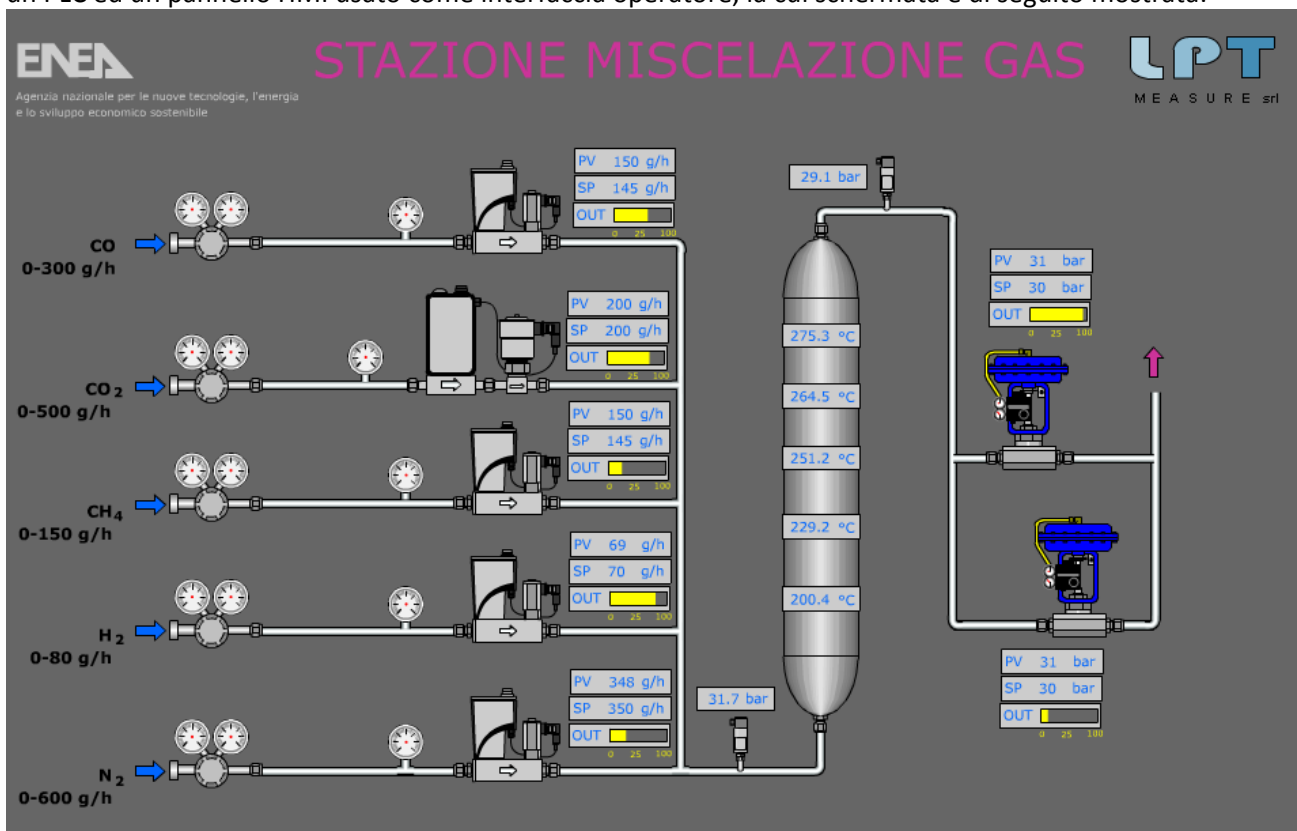


Figura 6: Sinottico impianto per la produzione di gas naturale sintetico da syngas

Il pannello ed il PLC sono programmati per poter prevedere il pilotaggio sia manuale che automatico delle valvole di regolazione di pressione e di portata, nonché la visualizzazione delle varie misure di temperatura, pressione e portata dei singoli strumenti presenti all'interno dell'unità prototipale.



## Conclusioni

La produzione di gas naturale sintetico rappresenta senz'altro una strada per la risoluzione dei problemi legati alla ridotta disponibilità ed ai costanti aumenti dei prezzi del gas naturale. Il processo preso in considerazione nell'ambito dell'AdP, parte dalla biomassa quale materia prima gassificabile, per produrre syngas di composizione idonea per il successivo stadio di metanazione, oggetto di interesse nella presente linea di attività. La metanazione del syngas ha il grande vantaggio di produrre biometano con caratteristiche equivalenti a quelli attualmente in uso, il che conferisce il pregio di poter essere immesso direttamente nella rete di distribuzione e vendita, senza dover affrontare alcun cambiamento infrastrutturale e relativi costi, di contro però questi processi comportano dei costi aggiuntivi che li rendono economicamente impattanti rispetto ai corrispettivi derivanti da fonte fossili.

Nel presente documento sono stati descritti gli sviluppi più recenti osservati nell'ambito della messa a punto della fase catalitica attiva per i quali si è indirizzati allo sviluppo di catalizzatori bimetallici contenenti Fe, oltre all'elemento tradizionale Ni, che tipicamente contengono i catalizzatori attualmente in uso ed in commercio, che saranno in parte testati, mediante l'ausilio dell'impianto bench scale realizzato nella presente annualità dell'AdP. Tale impianto è stato sviluppato nell'ottica di voler riprodurre in un'unica candela catalitica le condizioni fluidodinamiche ottimali per il processo di metanazione al fine di poter scalare l'impianto su portate più elevate attraverso il parallelo di candele, in numero dipendente dalla portata di syngas da trattare ed alla tipologia di gas alimentato al processo. L'impianto attualmente è configurato come letto fisso, al fine di simulare ciascuno degli stadi adiabatici di cui può essere costituito il processo, anche se, la versatilità dello stesso, permetterà anche un suo uso come letto fluido, previa implementazione con un sistema di smaltimento del calore nella corona circolare del reattore. L'impianto così realizzato è dotato di un sistema di gestione e controllo che rende automatico il funzionamento dello stesso e si è dato l'avvio alla sperimentazione, utilizzando in prima istanza catalizzatori commerciali, preparati ad hoc per il processo in esame, con un elevato contenuto in nichel.

## Riferimenti bibliografici

1. Vitasari C.R., Jurascik M., Ptasinski K.J., 2011. Exergy analysis of biomass-to-synthetic natural gas (SNG) process via indirect gasification of various biomass feedstock. *Energy*, 36 (6): 3825-3837 (2011);
2. Van der Meijden C., Veringa H., Vreugdenhil B., van der Drift B., Zwart R. and Smit R., 2009. Production of bio-methane from woody biomass. ECN Energy research Centre of the Netherlands, June 2009;
3. Hwang S., Lee J., Hong U.G., Seo J.G., Jung J.C., Koh D.J., Lim H., Byun, C., Song, I.K., 2011. Methane production from carbon monoxide and hydrogen over nickel-alumina xerogel catalyst: Effect of nickel content. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17 (1): 154-157 (2011);
4. Liu Z., Chu B., Zhai X., Jin Y., Cheng Y., 2012. Total methanation of syngas to synthetic natural gas over Ni catalyst in a micro-channel reactor. *Fuel*, 95: 599-605 (2012);
5. Zhao A., Ying W., Zhang H., Ma H., Fang D., 2012. Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation. *Catalysis Communications*, 17: 34-38 (2012);
6. P. Sabatier and J.B. Senderens, *C.R. Acad. Sci. Paris* **134** (1902), p. 514;
7. C. M. van der Meijden, H. J. Veringa, L.P.L.M. Rabou, *Biomass and Bioenergy* 34 (2010) p. 302-311;
8. C.M. van der Meijden, H.J. Veringa, A. van der Drift e J.V. Vrugdenhil, Energy research centre of the Netherlands, [http://www.milenatechnology.com/fileadmin/milenatechnology/user/documents/reports/Milena\\_Valencia\\_2008\\_Paper.pdf](http://www.milenatechnology.com/fileadmin/milenatechnology/user/documents/reports/Milena_Valencia_2008_Paper.pdf);
9. Deliverable "Bench scale tests of gasification and hot gas cleaning and conditioning in one reactor vessel" UNIQUE Project G. A. No. 211517 [http://www.uniqueproject.eu/deliver\\_pro.asp](http://www.uniqueproject.eu/deliver_pro.asp);
10. Molino et al, "Electricity production by biomass steam gasification using a high efficiency technology and low environmental impact", *Fuel*, Elsevier.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.104>, How to Cite or Link Using DOI

11. Jan Kopyscinski, Tilman J. Schildhauer, Serge M.A. Biollaz, *Chemical Engineering Science* (2011) **Volume:** 66, Issue: 5, Publisher: Elsevier, Pages: 924-934;
12. K. Yaccato, R. Carhart, A. Hagemeyer, A. Lesik, P. Strasser, A.F. Volpe Jr., H. Turner, H. Weinberg, R.K. Grasselli, C. Brooks, *Applied Catalysis, General* 296 (2005) p.30-48;
13. T. Tago, T. Hanaoka, P. Dhupatemiya, H. Hayashi, M. Kishida, K. Wakabayashi, *Catal. Lett.* 64 (2000) p. 27-31;
14. S. Sun, N. Tsubaki, K. Fujimoto, *Chem. Lett.* (2) (2000) 176-177;
15. J.C. Medina, S.J. Butala, C.H. Bartholomew, M.L. Lee, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (4) (2000) 643-649;
16. H. Topsoe, "From solid fuels to substitute natural gas using TREMP" [http://www.topsoe.com/business\\_areas/gasification\\_based/Processes/~media/PDF%20files/SNG/Topsoe\\_TREMP.ashx](http://www.topsoe.com/business_areas/gasification_based/Processes/~media/PDF%20files/SNG/Topsoe_TREMP.ashx);

17. Kopycinsky J., Schildhauer, T.J. Biollaz, S.M.A. 2010a "Production of synthetic natural gas from coal and dry biomass a technology review from 1950 to 2009", *Fuel* 89 (8), 1763;
18. R. C. Streeter, "Recent developments in fluidized-bed methanation research. Proceedings of the ninth Synthetic pipeline gas Symposium, Bituminous Coal Research, Inc., pp 153-165;
19. Y.Wang, J. Liu, Q. Li, J. Yu, F. Su "Performance comparison of syngas methanation on fluidized and fixed bed reactors" ;2010 ECI Conference on the 13th International Conference on Fluidization; 2011 Paper;
20. Klose, J., *Reaktionskinetische Untersuchungen zur Methanisierung von Kohlenmonoxid*, PhD thesis, Ruhr-Universität Bochum, Germany, 1982;
21. Ibraeva, Z. A., Nekrasov, N. V., Yakerson, V. I., Gudkov, B. S., Golosman, E. Z., Beisembaeva, Z. T., and Kiperman, S. L., Kinetics of methanation of carbon monoxide on a nickel catalyst, *Kinet. Catal.* 28 (1987) 386;
22. Sughrue, E. L. and Bartholomew, C. H., Kinetics of carbon monoxide methanation on nickel monolithic catalysts, *Appl. Catal.* 2 (1982) 239;
23. Klose, J. and Baerns, M., Kinetics of the methanation of carbon monoxide on an alumina-supported nickel catalyst, *J. Catal.* 85 (1984) 105;
24. Chen, H. and Adesina, A. A., Kinetic modelling of methanation reaction over a Co-Mo/SiO<sub>2</sub> catalyst, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 60 (1994) 103;
25. Sehested, J., Dahl, S., Jacobsen, J., and Rostrup-Nielsen, J. R., Methanation of CO over Nickel Mechanism and Kinetics at High H<sub>2</sub>/CO Ratios, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2432;
26. Van Herwijnen, T., Van Doesburg, H., and De Jong, W. A., Kinetics of the methanation of CO and CO<sub>2</sub> on a nickel catalyst, *J. Catal.* 28 (1973) 391;
27. Vannice, M. A., The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO mixtures over the group VIII metals : II. The kinetics of the methanation reaction over supported metals, *J. Catal.* 37 (1975) 462;
28. Ho, S. V. and Harriott, P., The kinetics of methanation on nickel catalysts, *J. Catal.* 64 (1980) 272;
29. van Meerten, R. Z. C., Vollenbroek, J. G., de Croon, M. H. J. M., van Nesselrooy, P. F. M. T., and Coenen, J. W. E., The kinetics and mechanism of the methanation of carbon monoxide on a nickel-silica catalyst, *Appl. Catal.* 3 (1982) 29;
30. Inoue, H. and Funakoshi, M., Kinetics of Methanation of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Jpn.* 17 (1984) 602;
31. Akers, W. W. and White, R. R., Kinetics of Methane Synthesis, *Chem. Eng. Prog.* 44 (1948) 553.
32. Schoubye, P., Methanation of CO on some Ni catalysts, *J. Catal.* 14 (1969) 238;
33. Saletore, D. A. and Thomson, W. J., Methanation Reaction Rates for Recycle Reactor Compositions, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 16 (1977) 70;
34. Kai, T., Furusaki, S., and Yamamoto, K., Methanation of Carbon Monoxide by a fluidized catalyst bed, *J. Chem. Eng. Jpn.* 17 (1984) 280;

35. Hayes, R. E., Thomas, W. J., and Hayes, K. E., A study of the nickel-catalyzed methanation reaction, *J. Catal.* 92 (1985) 312;
36. Biloen, P. and Soong, Y., Transient Kinetic Study of Nickel Catalyzed Methanation: Final Report, University of Pittsburgh, 1986;
37. Erhan Aksoylu, A. and Ilsen Onsan, Z., Hydrogenation of carbon oxides using coprecipitated and impregnated Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Appl. Catal., A* 164 (1997) 1;
38. Schoubye, P., Methanation of CO on a Ni catalyst, *J. Catal.* 18 (1970) 118;
39. Stiegel, G. J., Overview of DOE's Gasification Program, U. S. Department of Energy (DoE), National Energy Technology Laboratory, 2009;
40. Petrucci, D., Summary of Activities Coal-to-SNG and Coal-to-Chemicals, Technical report, US Department of Energy (DoE), 2009;
41. ZEUS Virtual Energy Library, Global Gasification Database, 2009, [www.zeuslibrary.net/vel/gasification/index.aspx](http://www.zeuslibrary.net/vel/gasification/index.aspx);
42. Kentucky NewGas Energy Center, 2009, [www.kentuckynewgas.com](http://www.kentuckynewgas.com);
43. Keeler, C. and Colebrook, J., Kentucky NewGas Permit Development and Progress, in Gasification Technologies Conference, Colorado Springs, 2009, ConocoPhillips;
44. Hunton Energy, 2009, [www.huntonenergy.com](http://www.huntonenergy.com);
45. Lackawanna Clean Energy, 2009, [www.lackawannacleanenergy.com](http://www.lackawannacleanenergy.com);
46. Power Holdings of Illinois LLC, 2009, [www.powerholdingsllc.com](http://www.powerholdingsllc.com);
47. Goteborg Energi, Sweden, Gothenburg Biomass Gasification Project, GoBiGas, 2009, [www.goteborgenergi.se/English\\_Projects\\_GoBiGas\\_Gothenburg\\_Biomass\\_Gasification\\_Project\\_DXNI-9238273\\_.aspx](http://www.goteborgenergi.se/English_Projects_GoBiGas_Gothenburg_Biomass_Gasification_Project_DXNI-9238273_.aspx);
48. Hedenskog, M., The GoBiGas project, in BioSNG 09 - International Conference on Advanced Biomass-to-SNG Technologies and their Market Implementation, Zurich, Switzerland, 2009, Goteborg Energi, SE;
49. J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl and C. H. Christensen. Towards the computational design of solid catalysts. *Nature chemistry*, vol 1, 37-46, April 2009;
50. A.L. Kustov, A.M. Frey, K.E. Larsen, T. Johannessen, J.K. Nørskov, C.H. Christensen. CO methanation over supported bimetallic Ni-Fe catalysts: from computational studies towards catalyst optimization. *Applied Catalysis A: General* 320 (2007) 98-104;
51. T. Bligaard, J.K. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C.H. Christensen, and J. Sehested. The Brønsted-Evans-Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis* 224 (2004) 206-217
52. Martin P. Andersson, Thomas Bligaard, Arkady Kustov, Kasper E. Larsen, Jeffrey Greeley, Tue Johannessen, Claus H. Christensen, Jens K. Nørskov. Toward computational screening in heterogeneous catalysis: Pareto-optimal methanation catalysts. *Journal of Catalysis* 239 (2006) 501-506;

53. Jens Sehested, Kasper Emil Larsen, Arkady L. Kustov, Anne Mette Frey, Tue Johannessen, Thomas Bligaard, Martin P. Andersson, Jens K. Nørskov, and Claus Hviid Christensen. Discovery of technical methanation catalysts based on computational screening. *Topics in Catalysis* Vol. 45, 1–4, August 2007;
54. C.H. Christensen, M. Andersson, A. Kustov, T. Johannessen, T. Bligaard, K.E. Larsen, J.K. Nørskov, and J. Sehested: Hydrogenation of carbon oxides involves contacting gas mixture containing carbon oxides and hydrogen with catalyst comprising bimetallic iron-nickel, cobalt-nickel or iron-cobalt alloys supported on oxide carrier at specific pressure, Patent number WO2007/025691-A1 (2007). [http://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2007025691&recNum=261&docAn=EP2006008395&queryString=\(FP/Cobalt%2520AND%2520FP/catalyst\)%2520&maxRec=820](http://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2007025691&recNum=261&docAn=EP2006008395&queryString=(FP/Cobalt%2520AND%2520FP/catalyst)%2520&maxRec=820);
55. Sunhwan Hwang, Joongwon Leea, Ung Gi Honga, Ji Chul Jungb, Dong Jun Kohc, Hyojun Limd, Changdae Byund, In Kyu Songa. Hydrogenation of carbonmonoxide to methane over mesoporous nickel-M-alumina (M = Fe, Ni, Co, Ce, and La) xerogel catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 18, Issue 1, 25 January 2012, Pages 243–248;
56. Suk-Hwan Kang, Jae-Hong Ryu, Jin-Ho Kim, Seok-Jung Seo, Yong-Done Yoo, Potharaju S. Sai Prasad, Hyo-Jun Lim, and Chang-Dae Byun. Co-methanation of CO and CO<sub>2</sub> on the Ni<sub>X</sub>-Fe<sub>1-X</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts; effect of Fe contents. *Korean J. Chem. Eng.*, 28(12), 2282-2286 (2011);
57. <http://suncat.slac.stanford.edu/Syngas-Conversion.asp>;
58. <http://www.slac.stanford.edu/cgi-wrap/getdoc/slac-pub-14306.pdf>;
59. Zhihong Liu, Bozhao Chu, Xuli Zhai, Yong Jin, Yi Cheng. Total methanation of syngas to synthetic natural gas over Ni catalyst in a micro-channel reactor. *Fuel* 95 (2012) 599–605;
60. B.Z. Chu, N. Zhang, L. Zhang and Y. Cheng. Methanation of syngas to SNG over bimetallic catalyst in a micro-channel reactor. Contributo alla conferenza ISCRE 22 (Maastricht, 2-5 settembre 2012);
61. [http://conf.ti.kviv.be/iscre22/programme/10-ABSTRACT-363-ISCRE\\_methanation-SNG-final.pdf](http://conf.ti.kviv.be/iscre22/programme/10-ABSTRACT-363-ISCRE_methanation-SNG-final.pdf);
62. Sunhwan Hwang, Joongwon Leea, Ung Gi Honga, Ji Chul Jungb, Dong Jun Kohc, Hyojun Limd, Changdae Byund, In Kyu Songa. Hydrogenation of carbonmonoxide to methane over mesoporous nickel-M-alumina (M = Fe, Ni, Co, Ce, and La) xerogel catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 18, Issue 1, 25 January 2012, Pages 243–248;
63. Suk-Hwan Kang, Jae-Hong Ryu, Jin-Ho Kim, Seok-Jung Seo, Yong-Done Yoo, Potharaju S. Sai Prasad, Hyo-Jun Lim, and Chang-Dae Byun. Co-methanation of CO and CO<sub>2</sub> on the Ni<sub>X</sub>-Fe<sub>1-X</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts; effect of Fe contents. *Korean J. Chem. Eng.*, 28(12), 2282-2286 (2011);
64. <http://suncat.slac.stanford.edu/Syngas-Conversion.asp>;
65. <http://www.slac.stanford.edu/cgi-wrap/getdoc/slac-pub-14306.pdf>;
66. Zhihong Liu, Bozhao Chu, Xuli Zhai, Yong Jin, Yi Cheng. Total methanation of syngas to synthetic natural gas over Ni catalyst in a micro-channel reactor. *Fuel* 95 (2012) 599–605;
67. B.Z. Chu, N. Zhang, L. Zhang and Y. Cheng. Methanation of syngas to SNG over bimetallic catalyst in a micro-channel reactor. Contributo alla conferenza ISCRE 22 (Maastricht, 2-5 settembre 2012);
68. [http://conf.ti.kviv.be/iscre22/programme/10-ABSTRACT-363-ISCRE\\_methanation-SNG-final.pdf](http://conf.ti.kviv.be/iscre22/programme/10-ABSTRACT-363-ISCRE_methanation-SNG-final.pdf).

## Acronimi

SNG	Synthetic Natural Gas
IGCC	Integrated gasification combined cycle
DFT	Density functional theory
EF	Entrained flow
CFB	Circulating Fluidized Bed
LH	Langmuir-Hinshelwood
PFR	Plug flow reactor
PSI/CTU	Paul Scherrer Institute/Conzepte Technik Umwelt AG (Winterthur)
FICFB	Fast internally Circulating Fluidized Bed
BET	Brunauer, Emmett and Teller
GVS	Gas velocity space