



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Modellazione e sperimentazione del processo di wgs operato sul  
syngas proveniente da gassificazione del carbone che  
utilizza CO<sub>2</sub> come agente gasificante

*G. Cau, S. Murgia*



MODELLAZIONE E SPERIMENTAZIONE DEL PROCESSO DI WGS OPERATO SUL SYNGAS  
PROVENIENTE DA GASSIFICAZIONE DEL CARBONE CHE UTILIZZA CO<sub>2</sub> COME AGENTE  
GASIFICANTE

Giorgio Cau, Stefano Murgia, Università degli Studi di Cagliari, Dipartimento di Ingegneria  
Meccanica

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Tecnologie di gassificazione del carbone con cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

# Indice

1. ..	Introduzione .....	3	
2.	Catalizzatori utilizzati .....	4	
2.1.	.....	Modello cinetico per catalizzatori $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .....	4
2.2.	.....	Modello cinetico per catalizzatori $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ .....	6
3.	Modelli Numerici .....	6	
3.1.	.....	Modello Z-D CSTR all'equilibrio .....	7
3.2.	.....	Modello cinetico 1-D PFR .....	7
3.3.	.....	Modello 2-D CFD MFiX .....	9
4.	Apparato sperimentale .....	11	
4.1.	.....	Procedure sperimentali .....	13
4.2.	.....	Specifiche geometriche e funzionali per i modelli numerici .....	14
5.	Risultati delle simulazioni numeriche .....	16	
6.	Risultati della sperimentazione .....	19	
7.	Conclusioni .....	22	
	Bibliografia .....	23	

# Modellazione e sperimentazione del processo di WGS operato sul syngas proveniente da gassificazione del carbone che utilizza CO<sub>2</sub> come agente gasificante

Giorgio Cau, Stefano Murgia

## 1. Introduzione

La Water gas shift reaction (WGSR) è un processo chimico fondamentale per l'arricchimento in idrogeno del syngas prodotto negli impianti di gassificazione del carbone di media e piccola taglia, integrati con le tecnologie per la cattura e lo stoccaggio della CO<sub>2</sub> (CCS).

Nell'ottica dell'utilizzo sostenibile del carbone nella produzione distribuita di energia, i gassificatori a letto fisso utilizzando l'aria come agente gasificante rappresentano una soluzione tecnologica di indubbio interesse sia in ambito scientifico che industriale. Il syngas da essi prodotto è caratterizzato da elevate concentrazioni di N<sub>2</sub> (40-45%) e basse concentrazioni di H<sub>2</sub> che rendono conto del basso potere calorifico (circa 6-7 MJ/kg). Il potere calorifico del syngas può essere tuttavia incrementato utilizzando ossigeno (o aria arricchita) come agente gasificante. L'utilizzo di agenti gassificanti ad elevato tenore di O<sub>2</sub> determina l'aumento delle temperature operative. Per contenere l'aumento di temperatura l'agente gassificante viene diluito con un'appropriata quantità di vapore o con il ricircolo di parte del syngas prodotto. Il ricircolo del syngas produce una miscela finale caratterizzata da un'elevata concentrazione di CO<sub>2</sub>, adatta per essere trattata nei sistemi CCS di separazione e cattura.

Il presente rapporto concerne i risultati dello studio numerico e sperimentale del processo di WGSR con syngas ad elevato tenore di CO<sub>2</sub>. Lo studio è stato realizzato considerando inizialmente una miscela operativa simulante il syngas prodotto dalla gassificazione del carbone in un gassificatore di piccola taglia di tipo "updraft" (a letto fisso in controcorrente con alimentazione del carbone dall'alto). Durante le prove la composizione della miscela è stata opportunamente modificata realizzando la graduale sostituzione della frazione di N<sub>2</sub> con appropriate frazioni di CO<sub>2</sub> al fine di simulare la composizione del syngas prodotto dalla gassificazione del carbone con ossigeno (o aria arricchita in ossigeno) e ricircolo dei prodotti.

L'attività di ricerca ha riguardato essenzialmente la WGSR di alta temperatura (HTWGSR) essendo questo il processo che realizza la conversione di oltre il 95% del CO contenuto nella miscela iniziale. La HTWGSR è stata studiata considerando differenti catalizzatori commerciali (Fe/Cr e Pt/Al). Le prove sono state condotte assumendo costante la portata volumetrica di miscela secca, mentre si è scelto di far variare gli altri principali parametri operativi quali: la composizione della miscela di reagenti, la temperatura di reazione e il rapporto H<sub>2</sub>O/CO.

Lo studio sperimentale è stato integrato da una sistematica simulazione numerica. Le simulazioni numeriche sono state realizzate utilizzando un modello zero-dimensionale (Z-D) (all'equilibrio) e due modelli cinetici mono-dimensionale (1-D) e bi-dimensionale (2-D). Il modello bi-dimensionale, in particolare, è stato realizzato utilizzando il codice CFD open-source MFIX al fine di predire gli andamenti delle grandezze di influenza nei domini spazio-temporali.

Nel seguito vengono descritti i catalizzatori, i modelli chimico-fisici utilizzati per le simulazioni, l'apparato sperimentale per lo studio della WGSR presente nei laboratori del DIMECA, le procedure numeriche e sperimentali e i risultati ottenuti.

## 2. Catalizzatori utilizzati

Nel corso degli anni la WGSR è stata studiata per un ampio numero di catalizzatori. In ambito industriale la reazione si realizza con l'impiego di catalizzatori commerciali Fe/Cr per l'alta temperatura (300–500 °C) e Cu/Zn per la bassa temperatura (180–250 °C) [1].

I catalizzatori Fe/Cr sono composti da un amalgama di ossidi di ferro e di cromo (circa 8-10% di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La componente attiva dei catalizzatori è Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mentre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> funge da agente stabilizzatore al fine di prevenire fenomeni di sinterizzazione alle alte temperature. Il composto Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> subisce la riduzione a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tramite complesse procedure di attivazione realizzate *in situ*. L'uso di elevate pressioni favorisce la velocità di reazione, permettendo l'utilizzo di reattori di dimensioni compatte.

Sebbene i catalizzatori Fe/Cr siano da lungo tempo impiegati nell'industria della raffinazione, il loro impiego presenta notevoli problematiche: richiedono lunghe procedure di attivazione *in situ*, sono sensibili all'aria (piroforici) e alla condensa e sono facilmente avvelenabili dai composti dello zolfo.

Recentemente, l'attenzione del mondo scientifico si è spostata sui catalizzatori innovativi basati su metalli nobili (Pt, Pd, Ir, Ru and Ag) e supportati da ossidi metallici come *promoters* (CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [2]. I catalizzatori innovativi a base di metalli nobili risultano stabili in aria ed alle temperature elevate riescono a tollerare le impurezze e i composti dello zolfo. Diversi studi hanno dimostrato che i catalizzatori basati su metalli nobili (Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sono particolarmente adatti per l'impiego alle elevate temperature. Questa caratteristica risulta molto importante dato che permette di realizzare la WGSR immediatamente a valle del processo di gassificazione, a temperature estremamente elevate (~800 °C) [3].

In questo lavoro, oltre ai catalizzatori convenzionali, sono stati utilizzati catalizzatori Pt/Al caratterizzati dalla seguente composizione: 1% Pt, 89% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 10% di altri ossidi. I catalizzatori in parola hanno un funzionamento stabile alle temperature elevate: il tipico campo operativo di temperatura è compreso nell'intervallo 200÷800 °C. Per questa ragione i catalizzatori Pt/Al possono essere utilizzati indistintamente sia nella WGSR di alta che in quella di bassa temperatura. Le specifiche tecniche dei catalizzatori possono essere consultate nei paragrafi seguenti. Al fine di implementare dei modelli di simulazione numerica affidabili è stata condotta un'indagine bibliografica tesa ad individuare i modelli chimico-fisici più appropriati per la previsione delle prestazioni dei catalizzatori Fe/Cr e Pt/Al. Di seguito è riportata una breve descrizione dei modelli implementati.

### 2.1. Modello cinetico per catalizzatori Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Esistono numerosi studi sulla cinetica della WGSR realizzata con catalizzatori Fe/Cr. La cinetica della WGSR di alta temperatura può essere determinata utilizzando un modello pseudo-omogeneo monodimensionale per una singola reazione realizzata in un reattore cilindrico. Conseguentemente l'equazione di continuità per il monossido di carbonio e la cinetica della reazione possono essere descritte tramite una reazione di tipo "pseudo first-order" con una velocità di reazione proporzionale alla concentrazione di monossido di carbonio [4]

$$r = k' \cdot (p_{CO} - p_{CO}^*) \quad (1)$$

dove  $k'$  rappresenta la costante di reazione,  $p_{CO}$  la pressione parziale di CO e  $p_{CO}^*$  la pressione parziale di CO nelle condizioni di equilibrio. Questa assunzione implica che:

- La reazione abbia luogo a basse pressioni, preferibilmente prossime a quella atmosferica;
- La reazione avvenga in presenza di rapporti molari H<sub>2</sub>O/CO elevati;

- La reazione si realizzi a temperature inferiori a 500 °C;
- Il catalizzatore sia composto da ossidi di ferro e che utilizzi gli ossidi di cromo come promotori.

Considerando condizioni di pressione atmosferica, l'espressione della velocità di reazione può essere scritta come segue:

$$r = k \cdot (x_{CO} - x_{CO}^*) \quad (2)$$

dove  $x_{CO}$  è la frazione di CO attuale e  $x_{CO}^*$  è la concentrazione molare di CO nelle condizioni di equilibrio.

La costante di equilibrio della reazione è rappresentata dalla seguente espressione [5]:

$$K_{eq} = \left( \frac{x_{H_2} x_{CO_2}}{x_{CO} x_{H_2O}} \right) \quad (3)$$

La costante di equilibrio può essere espressa anche secondo la seguente relazione [5]:

$$K_{eq} = e^{\left( \frac{4577.8}{T} - 4.33 \right)} \quad (4)$$

In accordo con l'equazione di Arrhenius la costante empirica  $k$  può essere espressa come [6]:

$$k = a \cdot e^{\left( \frac{E_a}{R_g \cdot T} \right)} \quad (5)$$

dove  $a$  è il *frequency factor*,  $E_a$  è l'energia di attivazione,  $R_g$  è la costante universale dei gas (8.314 J/mol K) e  $T$  rappresenta la temperatura di reazione.

Il valore dell'energia di attivazione varia tra 54 e 134 kJ/mol; tale parametro è elevato alle basse temperature e leggermente inferiore alle elevate temperature ([7] 70.6-98 kJ/mol; [8]: 95.2-110.2 kJ/mol tra 360-370 °C, e 80.6-93.8 al di sopra di 370 °C; [9]: 122 kJ/mol; [10]: 121.8-129.4 kJ/mol; [11]: 116 kJ/mol; [12]: 129.4 kJ/mol). Energie di attivazione relativamente basse ([7]: 40 kJ/mol) sono correlate a significative resistenze alla diffusione nelle particelle catalitiche.

Il *frequency factor*  $a$  non è una costante, ma dipende dalla temperatura operativa poiché l'area specifica varia a seconda del regime termico. I valori del  $\ln(a)$  variano tra 15 e 28 ([13]: 19.14-26.64; [14]: 17.7-23.7; [15]: 22.6).

In realtà la WGSR non è una semplice reazione del primo ordine, ma può essere descritta in modo più accurato tramite la relazione:

$$r = k x_{CO}^n x_{H_2O}^m (1 - \beta) \quad (6)$$

dove  $\beta$  è il fattore che tiene in considerazione la reazione inversa:

$$\beta = \frac{x_{CO_2} x_{H_2}}{K_{eq} x_{CO} x_{H_2O}} \quad (7)$$

## 2.2. Modello cinetico per catalizzatori Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Il recente interesse che stanno riscuotendo i catalizzatori Pt/Al è principalmente imputabile alle peculiarità descritte in precedenza. Questo crescente interesse ha dato impulso alla realizzazione di studi per la definizione della cinetica della WGSR realizzata con questi catalizzatori.

A. A. Phatak et al. [16] suggeriscono di esprimere la velocità di reazione  $r$  della WGSR come una funzione della velocità della reazione in avanti  $r_f$ :

$$r = k_f [CO]^a \cdot [H_2O]^b \cdot [H_2]^c \cdot [CO_2]^d \cdot (1 - \beta) \quad (8)$$

Dove  $a, b, c, d$  sono gli esponenti della reazione in avanti,  $k_f$  è la costante della reazione in avanti,  $\beta = \frac{x_{CO_2} x_{H_2}}{K_{eq} x_{CO} x_{H_2O}}$  è l'approccio all'equilibrio e  $K_{eq}$  è la costante di equilibrio della WGSR. I valori di

$\beta$  sono solitamente minori di 0.1.

Quando sono utilizzati catalizzatori Pt/Al con Pt all'1 wt [17]:

- La velocità per grammo di catalizzatore è  $r = 0.03 \cdot 10^{-6} \text{ mol/g} \cdot \text{h}$ ;
- L'energia di attivazione è  $E_a = 68 \text{ kJ/mol}$  e gli esponenti della reazione in avanti sono  $a = 0.06, b = 1.0, c = -0.44, d = -0.09$ , nell'intervallo operativo di temperatura 225-285 °C;
- L'energia di attivazione è  $E_a = 68 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  e gli esponenti della reazione in avanti sono  $a = 0.1, b = 1.1, c = -0.44, d = -0.07$ , nell'intervallo operativo di temperatura di 285-345 °C.

Durante lo svolgimento della WGSR l'aumento delle concentrazioni di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> determina la progressiva riduzione della velocità di reazione.

## 3. Modelli Numerici

Nel corso dell'attività è stato perfezionato e utilizzato un sistema di codici di calcolo per la simulazione numerica del processo WGS. Le simulazioni sono state svolte considerando tre diversi approcci numerici:

1. Lo studio delle prestazioni della WGSR in condizioni di equilibrio è stato condotto utilizzando un modello Zero-Dimensionale (Z-D) basato sul modello *Continuous Stirred Tank Reactor equilibrium model* (CSTR-EQ). Tale modello si basa sull'assunzione che il miscelamento dei reagenti sia sufficientemente rapido e tale che la composizione della miscela sia la stessa in ogni punto del reattore: in pratica, la reazione avviene all'interno del letto, ma il miscelamento è talmente rapido che le grandezze fisiche non variano nel tempo e nello spazio [18].
2. Un modello Mono-Dimensionale (1-D), basato sull'ipotesi di *Ideal Continuous Plug Flow (PFR)*, ha permesso di valutare le prestazioni della WGSR in funzione dei parametri che ne influenzano la cinetica quali il tipo di catalizzatore, il tempo di residenza, la temperatura di reazione e il rapporto H<sub>2</sub>O/CO. Le equazioni di conservazione sono integrate lungo l'asse del reattore, supponendo le condizioni di regime termico. I modelli Z-D e 1-D sono stati implementati in ambiente Matlab (Versione R2006b). Il codice realizza il calcolo delle proprietà termodinamiche della miscela operativa utilizzando il toolbox di Cantera per Matlab [19]. Cantera richiede inoltre la presenza di Python [20] con le librerie Numarray [21].



































## 7. Conclusioni

Il presente studio è stato realizzato nell'ambito del contratto di collaborazione con ENEA per la "Modellazione e sperimentazione del processo di WGS operato sul syngas proveniente da gassificazione del carbone che utilizza  $CO_2$  come agente gasificante". Lo studio riporta i risultati ottenuti da un'intensa e sistematica attività sperimentale e numerica per la caratterizzazione della WGSR e delle prestazioni di diversi catalizzatori commerciali in presenza di miscele gassose ad elevato tenore di  $CO_2$ , al variare dei principali parametri operativi. Di seguito è riportato un breve sunto dei significativi risultati ottenuti:

1. La concentrazione iniziale di  $CO_2$  nella miscela operativa influenza in modo significativo le prestazioni dei catalizzatori. Entrambi i catalizzatori utilizzati mostrano, come atteso, una riduzione di prestazioni all'aumentare della frazione di  $CO_2$ , che risulta più marcata nel caso dei catalizzatori Fe/Cr.
2. Il tempo di residenza dei reagenti nel letto di catalizzatore influenza sensibilmente le prestazioni della WGSR di alta temperatura e ne determina i costi operativi. In termini di tempo di residenza, il presente studio mostra come i catalizzatori Pt/Al possano determinare elevati gradi di conversione del CO, anche in presenza di miscele ad elevato tenore di  $CO_2$  ed elevate velocità spaziali. Al contrario i catalizzatori convenzionali (Fe/Cr) risultano particolarmente sensibili all'aumento della velocità spaziale soprattutto nelle condizioni di prova estreme (elevate concentrazioni iniziali di  $CO_2$  ed elevati rapporti  $H_2O/CO$ ).
3. Le prestazioni della WGSR realizzata con catalizzatori Fe/Cr, nel reattore di alta temperatura sono condizionate in modo significativo dalla temperatura operativa. Nelle condizioni considerate i catalizzatori Pt/Al risultano poco sensibili alla temperatura di reazione.
4. Il rapporto  $H_2O/CO$ , influenza in modo determinante la WGSR a prescindere dal tipo di catalizzatore impiegato. Quando si utilizzano catalizzatori convenzionali come quelli Fe/Cr è raccomandabile l'utilizzo di rapporti  $H_2O/CO$  compresi tra 2 e 4 (tipici valori comunemente adottati in ambito industriale). I catalizzatori Pt/Al, invece permettono di ottenere notevoli gradi di conversione anche con più elevati rapporti  $H_2O/CO$ .
5. Lo studio numerico della WGSR ha mostrato, in generale, una buona attendibilità dei modelli numerici ed ha messo in luce i limiti del modello cinetico utilizzato per la previsione delle prestazioni dei catalizzatori Pt/Al. Nella prospettiva di uno sviluppo futuro dell'attività, sarà necessario ricercare un nuovo modello cinetico capace di offrire maggiori corrispondenze con i risultati sperimentali.

## Bibliografia

- [1] Wei-Hsin Chen et al., An experimental study on carbon monoxide conversion and hydrogen generation from water gas shift reaction, *Energy Conversion and Management*, Volume 49, Issue 10, 2008
- [2] W. Ruettinger, O. Ilinich and R.J. Farrauto, A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications, *J Power Sources* 118 (2003), pp. 61–65, 2003
- [3] Paraskevi Panagiotopoulou et al., Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water–gas shift reaction, *Catalysis Today*, Volume 112, Issues 1-4, 15 March 2006, Pages 49-52, 2006.
- [4] Choung, S. Y. et al., Pt–Re bimetallic support on CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> mixed oxides as water–gas shift catalysts, *Catalysis Today* 99 (2005), pp. 257–262, 2005.
- [5] Keiski, R.L. et al., Stationary and transient kinetics of the high temperature water-gas shift reaction, *Applied Catalysis A: General*, 137 (2), 349-370; Elsevier, 1996.
- [6] Salmi, T. et al., Modelling of the High Temperature Water Gas Shift Reaction with Stationary and Transient Experiments, *Chemical Engineering Science*, 41 (4), 929-936; Pergamon Press Ltd, 1986.
- [7] Podolski, W.F. et al., Modelling the Water-Gas Shift Reaction, *Ind. Eng. Chem. Process Design and Development*, 13 (4), 415-421; 1974.
- [8] Levent, M.; “Water-gas shift reaction over porous catalyst: temperature and reactant concentration distribution”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 26 (6), 551-558; Pergamon, Elsevier Science Ltd, 2001.
- [9] Oki, S. et al., Identification of Rate-Controlling Steps for the Water-Gas Shift Reaction over an Iron Oxide Catalyst, *J. of Physical Chemistry*, 77 (4), 447-452; ACS Publications, 1973.
- [10] Singh, C.P.P. et al., D.N., Simulation of the High-Temperature Water-Gas Shift Reaction, *Ind. Eng. Chem. Process Design and Development*, 16 (3), 313-319; 1977.
- [11] Bustamante, F. et al., High-Temperature Kinetics of the Homogeneous Reverse Water-Gas Shift Reaction, *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 50 (5), 1028-1041; AIChE Publication, 2004.
- [12] Moe, J.M., Design of Water-Gas Shift Reactors, *Chemical Engineering Progress*, 58 (2), 33-36; AIChE Publication, 1962.
- [13] Chinchin, G. C. et al., Water-Gas Shift Reaction over an Iron Oxide/Chromium Oxide Catalyst. I: Mass Transport Effects, *Applied Catalysis*, 12 (1), 69-88; Elsevier, 1984.
- [14] Chinchin, G. C. et al., “Water-Gas Shift Reaction over an Iron Oxide/Chromium Oxide Catalyst. II: Stability of Activity”, *Applied Catalysis*, 12 (1), 89-96; Elsevier, 1984.
- [15] Chinchin, G.C. et al., “Water-Gas Shift Reaction over an Iron Oxide/Chromium Oxide Catalyst. III: Kinetics of Reaction”, *Applied Catalysis*, 12 (1), 97-103; Elsevier, 1984.
- [16] Phatak, A. A. et al, Kinetics of the water–gas shift reaction on Pt catalysts supported on alumina and ceria, *Catalysis Today*, Volume 123, Issues 1-4, 30 May 2007, Pages 224-234, 2007.
- [17] Schmidt, L. D., The Engineering of Chemical Reactions, *Oxford University Press*, 1998.
- [18] Matlab User’s guide, 2006. <http://www.mathworks.com/>.
- [19] CANTERA. Object-Oriented Software for Reacting Flows, 2007. <http://www.cantera.org/>.
- [20] Python Programming Language Official Website, 2007. <http://www.python.org/>.
- [21] Greeneld, P. et al., Numarray User's Manual, Release 1.5. Space Telescope Science Institute, 3700 San Martin Dr, Baltimore, MD 21218, November 2005. <http://stdas.stsci.edu/numarray/numarray-1.5.pdf>.
- [22] M. Syamlal, MFIX Documentation. Numerical Technique. Technical Report DOE/MC31346-5824, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Fuel Energy, Morgantown, West Virginia, 1998.
- [23] S. Murgia, Theoretical and experimental study of coal gasification and CO-shift processes for hydrogen-enhanced syngas production, PhD Thesis, University of Cagliari, 2010.