



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi e testing di catalizzatori a base di rutenio per la produzione di SNG

A. Porta, L. Falbo, C. G. Visconti, L. Lietti, P. Forzatti
P. Deiana, C. Bassano



POLITECNICO
MILANO 1863

SINTESI E TESTING DI CATALIZZATORI A BASE DI RUTENIO PER LA PRODUZIONE DI SNG

A. Porta, L. Falbo, C. G. Visconti, L. Lietti, P. Forzatti (POLIMI)
P. Deiana, C. Bassano (ENEA)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: Polo Tecnologico del Sulcis: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon'

Parte A1: Tecnologie per impiantistica energetica 'Low carbon' - Utilizzo della CO₂ per la produzione di combustibili e "chemicals"

Obiettivo: d.1. *Utilizzo di CO₂/H₂ per la produzione di SNG e contemporanea produzione di energia elettrica*

Responsabile del Progetto: Dr.ssa Franca Rita Picchia, ENEA

Responsabile scientifico ENEA per il contratto con l'Università degli Studi di Roma 'La Sapienza' : Ing. Claudia Bassano

Responsabile scientifico Politecnico di Milano: Prof. Luca Lietti

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 SET UP SPERIMENTALE, MATERIALI CATALITICI E PROCEDURA DI START UP.....	6
2.1 SET UP SPERIMENTALE: ZONA DI ALIMENTAZIONE.....	6
2.2 SET UP SPERIMENTALE: ZONA DI REAZIONE.....	7
2.3 SET UP SPERIMENTALE: ZONA DI RACCOLTA E ANALISI DEI PRODOTTI.....	9
2.4 MATERIALI.....	10
2.5 PROCEDURA DI START UP.....	11
3 MILESTONE 1: TESTING DELLE PERFORMANCES DI CATALIZZATORI A BASE DI RUTENIO A LIVELLI DI PRESSIONE SUPERIORI A QUELLO ATMOSFERICO	12
3.1 RISULTATI IMPIANTO “SNG LOW PRESSURE”.....	12
3.2 RISULTATI IMPIANTO ALTA PRESSIONE.....	13
4 MILESTONE 2: TESTING DELLE PERFORMANCES DI CATALIZZATORI A BASE DI RUTENIO IN CONDIZIONI DI FUNZIONAMENTO DINAMICHE	15
4.1 TESTING DEL CATALIZZATORE A VELOCITÀ SPAZIALI RIDOTTE.....	15
4.2 TRANSITORI IN CO ₂	16
4.3 TRANSITORI IN N ₂	17
5 MILESTONE 3: TESTING DELLE PERFORMANCES DI CATALIZZATORI BASE DI RUTENIO “PELLETTIZZATI”, OVVERO SUPPORTATI SU SUPPORTI CON GRANULOMETRIA COMPRESA TRA 0.1 E 2.3 MM, COSÌ DA IDENTIFICARE EVENTUALI EFFETTI DI MASS TRANSFER	18
5.1 PREPARAZIONE MATERIALI CATALITICI.....	18
5.2 RISULTATI PRELIMINARI.....	19
6 CONCLUSIONI.....	22
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	23

Sommario

Nell'ambito della presente annualità, sono stati studiati aspetti chiave per l'intensificazione di processo di produzione di Synthetic Natural Gas (SNG) sfruttando catalizzatori a base di rutenio. Nell'attività è stato coinvolto il gruppo di ricerca del "Laboratorio di Catalisi e Processi Catalitici" (LCCP) del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano, attraverso un contratto di ricerca.

Dapprima è stato studiato il comportamento del sistema in pressione, con l'obiettivo di verificare la possibilità di aumentare la produttività del reattore per unità di volume. A questo scopo, la conversione di CO₂ e la selettività a metano è stata valutata a pressioni comprese tra 0 e 15 barg e temperature comprese tra i 270 e i 350°C. Come atteso, le alte pressioni innalzano il limite termodinamico verso conversioni più elevate. Anche la già elevata selettività del processo a metano incrementa sensibilmente all'aumentare della pressione. Nelle condizioni di 15 barg e 350°C è possibile ottenere una conversione di CO₂ del 95%, con selettività a metano pressoché totale.

Allo scopo di valutare la stabilità del sistema catalitico Ru/Al₂O₃ in condizioni dinamiche di variazioni di carico, sono stati effettuati test catalitici in condizioni con velocità spaziali molto ridotte, rimozione improvvisa di idrogeno dalla corrente in ingresso al reattore e sostituzione della miscela reagente con gas inerte, mantenendo il reattore a caldo o a freddo. In tutte queste condizioni, l'attività e la stabilità del catalizzatore sono state mantenute, dimostrando la flessibilità del sistema catalitico in esame in condizioni di produzione di SNG.

Con l'obiettivo di comprendere quale sia la granulometria del catalizzatore in grado di offrire il miglior compromesso fra perdite di carico nel reattore e performance catalitiche, sono stati preparati catalizzatori partendo da supporti sferoidali in γ -Al₂O₃ di diversa granulometria a pari tenore di rutenio. L'impregnazione del metallo su supporti di dimensioni maggiori di 100 micron ha portato alla realizzazione di catalizzatori egg-shell. Il metodo di preparazione è stato quindi ripetuto con differenti precursori e varie percentuali di eccesso di soluzione rispetto al volume del bagnamento incipiente, senza riuscire ad ottenere un catalizzatore uniforme. Si è osservato tuttavia come un aumento dell'acidità della soluzione impregnante abbia prodotto un progressivo aumento dello strato catalitico del pellet, fino all'ottenimento di catalizzatori uniformemente impregnati. I catalizzatori uniformi sono stati quindi testati sotto forma di pellet e sotto forma di polvere. A bassi carichi di rutenio non si sono evidenziati effetti significativi di mass transfer.

1 Introduzione

L'attività svolta ha riguardato lo studio cinetico e di reattività di catalizzatori innovativi a base di rutenio per la produzione di Synthetic Natural Gas (SNG) da carbone in reattori intensificati.

Tale attività nasce in continuità rispetto all'attività svolta dal gruppo LCCP nel corso delle precedenti annualità e si propone di completare lo studio delle performances di catalizzatori idonei allo sviluppo di una tecnologia reattoristica intensificata per la produzione di SNG da gas di sintesi ottenuto via gassificazione del carbone. Le suddette attività hanno portato ad identificare i catalizzatori di rutenio come i più adatti per l'impiego in reattori intensificati per la produzione di SNG, almeno in presenza di correnti di CO₂ e H₂ in alimentazione. L'elevata attività intrinseca di tali catalizzatori consente infatti di esercire il reattore a temperature inferiori a 400°C, condizioni nelle quali l'equilibrio termodinamico del processo è fortemente spostato verso i prodotti e consente una conversione massiva della CO₂ alimentata. Inoltre, in tali condizioni, i catalizzatori a base di rutenio sono estremamente selettivi al prodotto desiderato. Queste due caratteristiche rendono di fatto possibile lo sviluppo di reattori intensificati che operino secondo lo schema "once-through".

In accordo con quanto precedentemente introdotto, le attività svolte sono state suddivise in tre differenti milestones:

MS 1) testing delle performances di catalizzatori a base di rutenio a livelli di pressione superiori a quello atmosferico

Con l'obiettivo di verificare la possibilità di intensificare il processo, ovvero di aumentare la produttività del reattore per unità di volume, producendo al tempo stesso metano pronto per essere immesso nella rete di distribuzione nazionale, verranno effettuati dei test catalitici a pressioni comprese tra 0 barg e 15 barg. A ciascun livello di pressione è stata valutata l'attività del catalizzatore, la selettività dello stesso a metano e altri idrocarburi e la stabilità nel tempo.

MS 2) testing delle performances di catalizzatori a base di rutenio in condizioni di funzionamento dinamiche

Con l'obiettivo di verificare la capacità dei catalizzatori a base di rutenio di essere impiegati in condizioni di variazione di carico, e di mantenere l'attività anche a fronte di improvvisi spegnimenti dell'impianto, è stato studiato il comportamento (attività, selettività, stabilità) degli stessi: (a) a velocità spaziali fino ad un ordine di grandezza inferiori a quelli comunemente impiegati; (b) al variare della composizione della miscela di alimentazione; (c) a valle di una interruzione di flusso, dopo mantenimento a caldo e/o a freddo.

MS 3) testing delle performances di catalizzatori base di rutenio "pellettizzati", ovvero supportati su supporti con granulometria compresa tra 0.1 e 2.3 mm, così da identificare eventuali effetti di mass transfer

Con l'obiettivo di comprendere quale sia la granulometria del catalizzatore in grado di offrire il miglior compromesso fra perdite di carico nel reattore e performances catalitiche, anche in vista di possibili sviluppi verso reattori catalitici intensificati, è di interesse analizzare l'effetto delle limitazioni diffusive intraparticellari facendo uso di catalizzatori con supporti sferoidali/sferici in γ -Al₂O₃ con diversa granulometria, nel range compreso fra 0.1 e 2.3 mm. Allo scopo, i supporti selezionati sono stati preparati con il medesimo tenore di rutenio (0.5 wt.%), per impregnazione a bagnamento incipiente utilizzando rutenio nitrosil-nitrato come precursore.

2 Set up sperimentale, materiali catalitici e procedura di start up

In questa sezione viene presentato sinteticamente il set up sperimentale, insieme ai materiali catalitici utilizzati e alla procedura di start up. Per una descrizione più dettagliata, si rimanda ai report prodotti nell'ambito degli allegati tecnici delle precedenti annualità.

I test catalitici utilizzati in questo lavoro di tesi sono stati condotti in un impianto di laboratorio denominato impianto "SNG Low Pressure" ed equipaggiato in modo tale da poter operare in continuo (24/7). Tale impianto è situato nella cella di prova n1 del "Laboratorio per test catalitici ad Alte Pressioni", Edificio B18C del Politecnico di Milano, sede di Milano Bovisa, campus La Masa. L'impianto "SNG Low Pressure" (Figura 1) può essere diviso schematicamente in tre zone:

- zona di alimentazione;
- zona di reazione;
- zona di raccolta e analisi dei prodotti



Figura 1: impianto sperimentale "SNG low pressure"

2.1 Set up sperimentale: Zona di alimentazione

La zona di alimentazione è costituita da tre linee di alimentazione dei reagenti gassosi e una per reagenti liquidi. Da ciascuna delle linee di alimentazione gassosa è possibile alimentare all'impianto, in maniera indipendente: idrogeno, miscela reagente H_2/CO_x , e azoto (oppure eventualmente una miscela 2% O_2 in elio). La miscela H_2/CO_x e l'azoto provengono, mediante linee ad alta pressione, da bombole di stoccaggio di capienza pari a 50 litri. Le bombole sono collocate in un locale separato per lo stoccaggio di sostanze infiammabili ad alta pressione, in accordo con il vigente D. Lgs. 81/2015 in ambito di sicurezza. Per consentire all'impianto "SNG Low Pressure" di lavorare anche a pressione atmosferica, sulle linee di alta pressione sono previsti due differenti stadi di riduzione di pressione, un primo alta-media (dalla pressione di bombola a 20 barg) e un secondo media-bassa (da 20 barg a 5 barg). L'idrogeno e gli altri gas di servizio

(elio, argon, aria) sono forniti mediante delle linee ausiliarie dipartimentali di bassa pressione (0-10 barg), mentre la miscela 2% di O₂ in elio (necessaria per una passivazione del catalizzatore al termine del test di attività catalitica) è alimentata da una bombola di 15 litri.

Su ciascuna linea dell'impianto sono installati: un filtro meccanico (maglie del filtro pari a 7 µm) per evitare il passaggio di particolato, due manometri a molla Bourdon (fondo scala 6 barg), un regolatore di flusso (Mass Flow Controller, Delta Smart Mass Flow della Brooks R Instrument, modello 5850 S, con valore di portata massima di 6 NL/h), una valvola di non ritorno ed una di spurgo e una valvola di intercettazione. Per ciascuno dei gas o miscele di gas alimentati è necessario ricavare una retta di calibrazione del regolatore di flusso misurando, tramite un flussimetro a bolle, le portate di gas corrispondenti a differenti gradi di apertura del regolatore. La retta di calibrazione consente di ricavare l'apertura che il MFC (Mass Flow Controller) deve avere per garantire il passaggio della portata desiderata.

La linea di alimentazione per la miscela reagente differisce dalle altre per due aspetti importanti. Il primo è la presenza di due trappole riscaldate in parallelo per i ferrocarbonili, veleni per i catalizzatori. Il secondo aspetto riguarda la presenza sulla linea di una valvola attuata pneumaticamente collegata ad una centralina di allarme ambientale (Honeywell R) equipaggiata con sensore di CO (Honeywell R Zareba Sensepoint). Qualora il sensore rilevasse una perdita di gas, la centralina interromperebbe l'alimentazione elettrica, causando la chiusura della valvola pneumatica, che intercettando la tubazione, sospenderebbe il flusso di gas in alimentazione all'impianto. La valvola pneumatica è di tipo fail closed (normalmente aperto). In caso di mancanza di tensione o di gas ausiliario, il flusso di miscela reagente in alimentazione all'impianto viene interrotto.

Le tre linee principali convergono in un giunto dal quale dipartono due linee: la prima diretta al reattore, la seconda necessaria per un eventuale bypass dello stesso. Sulla linea diretta al reattore sono installati un manometro a molla Bourdon (fondo scala 6 barg) ed un trasduttore di pressione elettrico (Swagelok Standard Industrial Pressure Transducer Model S), connesso ad un lettore digitale. Alla zona di reazione arriva anche un tubo capillare attraverso il quale è possibile alimentare acqua liquida in testa al reattore. La pompa che la alimenta è una pompa a pistone (Teledyne Isco 100DX Syringe Pump) utilizzata a flusso costante, in grado di operare con portate comprese fra 0.01 µL/min e 30 mL/min e pressioni nel range 0-695 barg. La pompa possiede una linea di aspirazione e una di mandata. La prima è utilizzata per il caricamento del liquido nella camera interna, la seconda per alimentare il liquido in testa al reattore. La linea di mandata è connessa ad una ausiliaria da una giunzione a tre vie e da una valvola del tipo ON/OFF, principalmente per poter spurgare possibili quantitativi di aria presenti all'interno della linea di alimentazione e quindi evitare che vengano alimentati al reattore.

2.2 *Set up sperimentale: Zona di reazione*

La zona di reazione è costituita da: linea di ingresso gas, linea di ingresso liquidi, reattore, forno e linea di scarico dei prodotti di reazione. La linea in ingresso dei gas al reattore viene mantenuta ad una temperatura costante di 110 °C. La linea di ingresso liquidi è un capillare in silica di diametro pari a 530 µm e si trova invece a temperatura ambiente. Il reattore a letto fisso è il cuore dell'impianto e si trova all'interno di un forno tubolare. Normalmente, operando a pressione atmosferica (0 barg), viene utilizzato un reattore in quarzo con diametro esterno nominale di 12 mm, spessore di 1 mm e lunghezza di 230 mm.

Al suo interno è collocato un setto poroso che funge da base d'appoggio per i materiali di riempimento. Facendo riferimento alla Figura 2, il letto catalitico è sostenuto da due strati sottostanti; il primo strato dal basso è un inerte solido (corindone) che funge da riempimento per portare il catalizzatore alla quota desiderata. Il secondo, è uno strato di circa 0.5 cm di lana di quarzo che serve ad evitare indesiderati trascinalamenti e miscele del catalizzatore con lo strato sottostante. Nella parte sovrastante il catalizzatore si ha la stessa successione di strati, ma in ordine inverso, prima lo strato di lana di quarzo e poi uno strato di corindone. I due strati di lana di quarzo consentono quindi di contenere il catalizzatore nella

zona prestabilita del reattore, mentre il corindone sovrastante permette di omogeneizzare il flusso in ingresso al reattore prima che questo contatti il letto catalitico.

Il catalizzatore viene caricato ad un'altezza che corrisponde alla zona isoterma del forno; successivamente viene inserita una termocoppia mobile di tipo J (diametro 0.5 mm, lunghezza 50 cm) in corrispondenza del centro del letto catalitico per misurarne la temperatura. Nel caso di prove catalitiche a pressioni superiori a quella atmosferica si è progettato e realizzato un reattore in acciaio con diametro esterno nominale di 10 mm, spessore 1.2 mm e lunghezza 282 mm. In questo caso la termocoppia utilizzata per la regolazione della temperatura di esercizio del letto catalitico è inserita in una guaina metallica (diametro esterno 2 mm) posta coassialmente al reattore. La testa del reattore di quarzo viene chiusa con un tappo ed un setto polimerico, che permettono l'inserimento della guaina metallica, della termocoppia di controllo e del capillare per l'alimentazione dei liquidi, garantendo comunque la tenuta del reattore. La testa del reattore utilizzato per le prove in pressione è caratterizzata da una serie di raccorderie in acciaio che permettono l'ingresso della miscela reagente ed il fissaggio coassiale al reattore della guaina metallica per la termocoppia di controllo. Il reattore è inserito all'interno di un forno tubolare i cui elementi metallici sono disposti in spire attorno all'elemento riscaldante ed integrati al tubo di lavoro per mezzo di una pasta cementizia di fissaggio. La temperatura del reattore è controllata da un loop di controllo in retroazione che tramite l'elemento di misura (termocoppia J) manda un segnale al controllore Eurotherm 3216. Questo dopo aver confrontato il valore misurato con quello di set-point varia la potenza termica fornita dal forno. Il controllore è di tipo proporzionale-integrale-derivativo (PID).

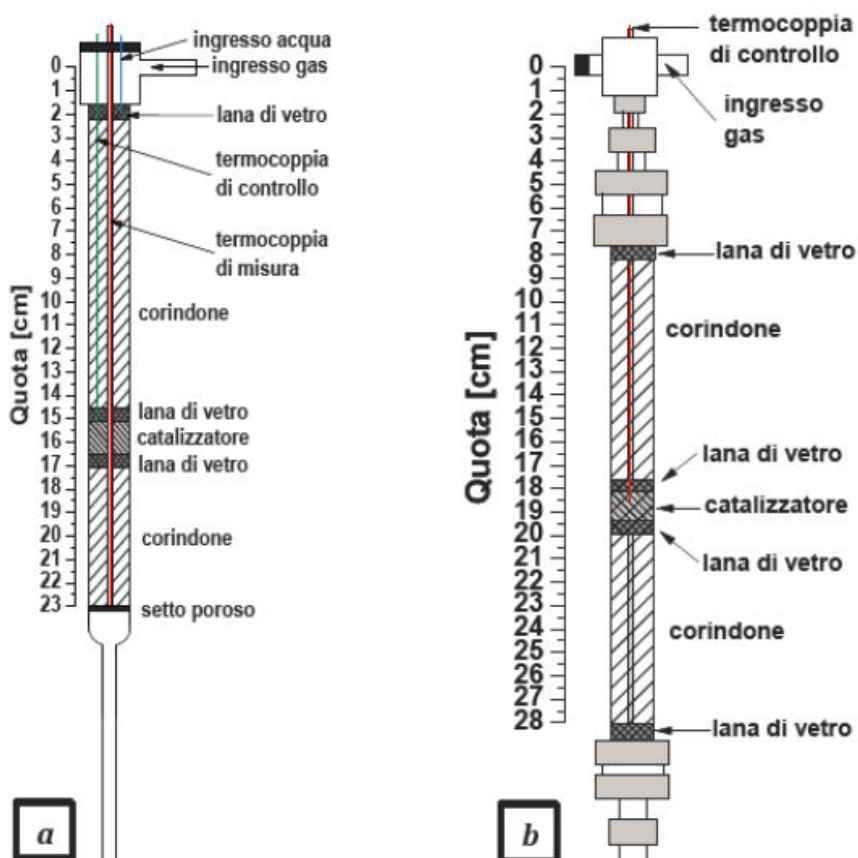


Figura 2: sezioni dei reattori in quarzo (a) e acciaio (b)

Il forno è collegato ad un computer situato in sala controllo (Edificio B18C, Politecnico di Milano, sede di Milano Bovisa, campus La Masa) mediante un cavo seriale, che ne consente il monitoraggio e la gestione in remoto utilizzando il software Eurotherm iTools. Gli effluenti provenienti dal reattore sono convogliati in una linea di scarico, mantenuta alla temperatura di 150°C attraverso calze riscaldanti per impedire la condensazione del vapore acqueo formatosi nella zona di reazione, che altrimenti finirebbe per ostruire la linea. I reattori utilizzati nell'impianto sono di quarzo (prove pressione atmosferica) o di acciaio (prove fino a 6 barg) (Figura 2).

2.3 Set up sperimentale: Zona di raccolta e analisi dei prodotti

I gas in uscita dal reattore devono essere analizzati e successivamente scaricati. L'acqua, presente sottoforma di vapore, deve essere rimossa, per semplificare la successiva attività analitica. Il sistema di condensazione dell'acqua, che può essere bypassato qualora non sia necessario, consiste di due parti, na zonad di preraffreddamento e una zona di condensazione e raccolta. Nella zona di preraffreddamento il gas fluisce in uno scambiatore di calore controcorrente a tubi concentrici, dove il fluido refrigerante (tubo esterno) è una miscela di glicole etilenico. La raccolta dell'acqua condensata avviene in una trappola incamiciata, dove nel lato esterno passa il liquido refrigerante mantenuto a 0.5°C tramite un criostato (Microcool MC 350, Lauda).

I prodotti in fase gassosa in uscita dal condensatore dell'acqua vengono inviati ad un gas cromatografo (GC) in linea, Agilent HP 6890, per mezzo del quale è possibile identificare e quantificare le specie presenti nel flusso gassoso. Per svolgere questo compito il GC è equipaggiato con due colonne ("Poraplot QPT" e "CP-Molesieve 5A-PT"), due analizzatori TCD (Thermal Conductivity Detector), un sistema di valvole campionatrici ed un controllore logico programmabile (PLC). A titolo di esempio in Figura 3.3 vengono riportati i due cromatogrammi provenienti dall'analisi dei gas rilasciati dalle due colonne. Tali cromatogrammi riportano il segnale di conducibilità termica proveniente dai detectors in funzione del tempo di analisi. Per calcolare le frazioni molari dei gas in uscita analizzati, si utilizzano dei fattori di conversione che relazionino le aree sottoposte ai diversi picchi del cromatogramma alla quantità della singola specie. Vengono perciò calcolati, attraverso una bombola di composizione nota, i fattori di risposta e la posizione dei picchi relativi ai diversi componenti presente in fase gas.

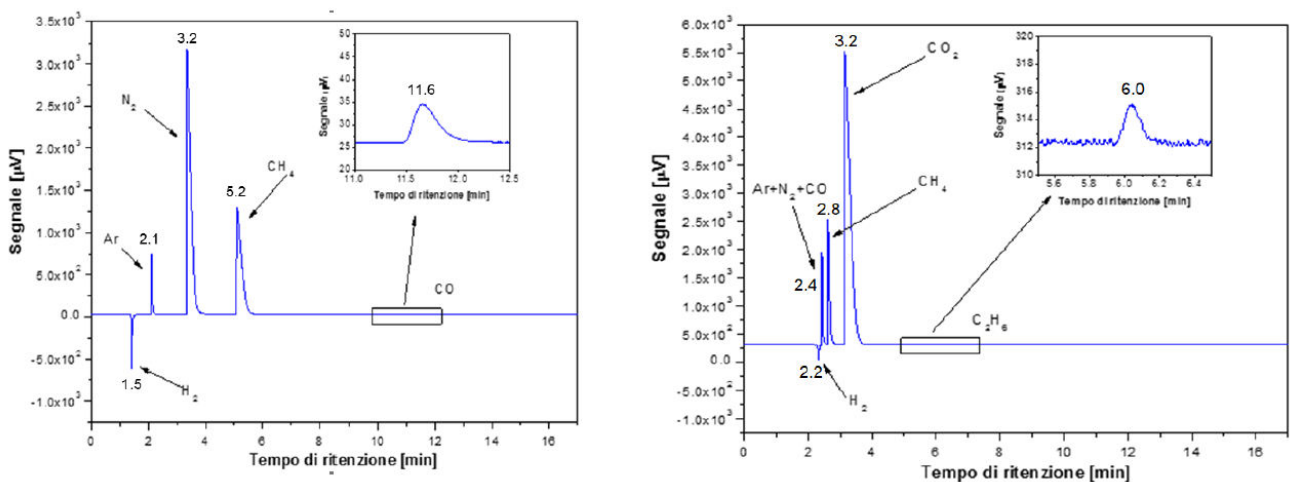


Figura 3: Cromatogrammi ottenuti dalle colonne Molsieve (a) e nella colonna Poraplot (b)

2.4 Materiali

Per i test catalitici effettuati nell’ambito dei Milestones 1 e 2 (test in pressione e condizioni dinamiche, rispettivamente) è stato utilizzato un catalizzatore commerciale fornito da ENEA nel corso delle precedenti annualità. Il materiale catalitico (206199 ALDRICH – Ruthenium on alumina, CAS = 1344-28-1) da specifica del produttore contiene un quantitativo di rutenio pari allo 0.5 wt.% e si presenta nella forma di pellet cilindrici di colore grigio e con un diametro della sezione pari a 3.2 mm. Il sistema è stato caratterizzato mediante analisi al microscopio elettronico ed analisi SEM/EDS, analisi morfologica (area superficiale), diffrazione a raggi X.

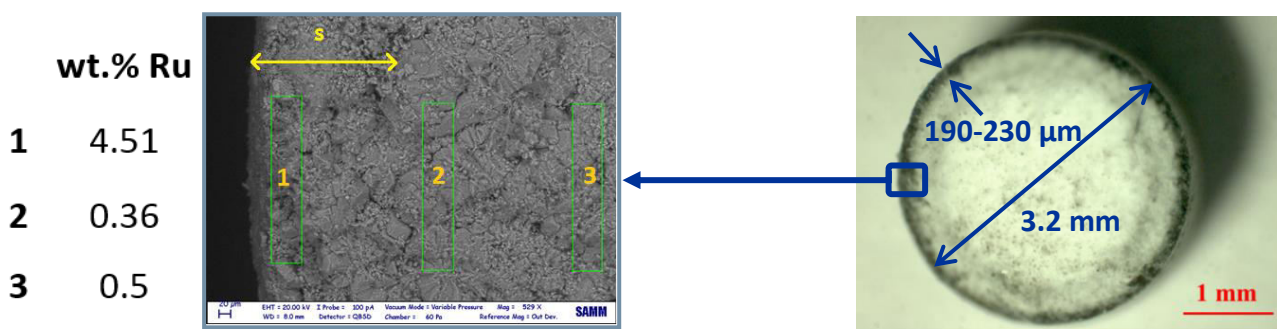


Figura 4: Microscopia ottica ed elettronica con analisi SEM/EDS su catalizzatore 0.5Ru/Al₂O₃ (206199 ALDRICH)

Osservando la sezione trasversale (Figura 4) si nota visibilmente che l’interno del pellet è di colore bianco. Il diametro della sezione misura 3.2 mm, mentre lo spessore dello strato esterno è di 190-230 μm. Questa è una tipica configurazione egg-shell: la parte interna è costituita dal solo supporto, allumina come dichiarato dal produttore, mentre lo strato più scuro è il supporto impregnato con la fase attiva. I risultati della microscopia SEM/EDS (riportati in figura 4) confermano la configurazione eggshell: nello strato superficiale (area 1 in figura) il carico si attesta intorno al 4.5%, per poi diminuire rapidamente muovendosi verso l’interno del pellet (aree 2 e 3). Il valore di area superficiale è stato ottenuto dall’analisi BET e risulta pari a 103 m²/g (volume poroso pari a 0.24 cm³/g). Dai diffrattogrammi XRD (figura 5) non è possibile osservare chiaramente la fase cristallina dell’ossido di rutenio, probabilmente a causa del basso tenore metallico o dell’elevata dispersione. Non sono presenti invece riflessi relativi al rutenio metallico.

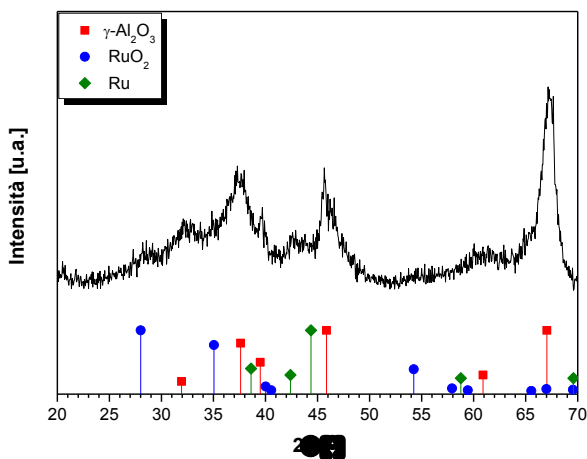


Figura 5: XRD del catalizzatore 0.5Ru/Al₂O₃ (206199 ALDRICH)

2.5 Procedura di start up

I catalizzatori – sia commerciali che home made – devono essere attivati mediante riduzione in modo da consentire la formazione della fase cataliticamente attiva, il rutenio metallico [1]. In questo lavoro l'attivazione dei catalizzatori è stata effettuata *in situ* con H₂ puro riscaldando il sistema da temperatura ambiente fino a 400°C (2°C/min), tale temperatura viene poi mantenuta per 3 h. L'attivazione viene condotta ad una velocità spaziale pari a 1800 Ncm³/h/g_{cat} e a pressione atmosferica [2].

Terminata la fase di attivazione, ha inizio la fase di start-up, che ha lo scopo di portare l'impianto nelle condizioni di esercizio. A tal fine il catalizzatore viene raffreddato in flusso di H₂ fino a 250°C, temperatura in cui l'attività del sistema in presenza di miscela CO₂/H₂ risulta modesta. Raggiunta tale temperatura la miscela di reazione viene alimentata gradualmente insieme ad un flusso di N₂, che funge da volano termico per contenere l'esotermia della reazione e quindi evitare *hot-spot* che potrebbero danneggiare il sistema catalitico. Successivamente, viene impostata una scalata di temperatura di 1°C/min fino alla temperatura di esercizio. Contestualmente, durante questa fase viene sottratto gradualmente l'N₂, facendo attenzione che la programmata non risenta di disturbi legati alla variazione di portata. Convenzionalmente, si fa corrispondere l'inizio dell'attività catalitica (Time on stream, T.o.S.= 0) con l'istante in cui il sistema catalitico raggiunge la temperatura di esercizio.

3 MILESTONE 1: testing delle performances di catalizzatori a base di rutenio a livelli di pressione superiori a quello atmosferico

In questo MS il catalizzatore commerciale a base di rutenio fornito (206199 ALDRICH) è stato macinato e testato per la reazione di Sabatier. In particolare, l'attività sperimentale di testing è stata finalizzata allo studio del comportamento del sistema catalitico in condizioni di pressione superiori a quella atmosferica, con l'obiettivo di verificare la possibilità di intensificare il processo – ovvero di aumentare la produttività del reattore per unità di volume – producendo al tempo stesso metano pronto per essere immesso nella rete di distribuzione nazionale.

A questo scopo, la conversione di CO₂ e la selettività a metano è stata valutata a pressioni comprese tra 0 e 15 barg e temperature comprese tra i 270 e i 350°C su due differenti impianti sperimentali presso il politecnico di milano; uno in grado di raggiungere una pressione massima di 6 barg ("SNG low pressure", descritto nella sezione §2, indicato in seguito con LP) e uno definito di "alta pressione", in grado di raggiungere pressioni più elevate, fino a 60 barg (indicato con HP). L'impianto HP è concettualmente identico all'impianto LP; i due impianti si differenziano esclusivamente per dimensioni e modalità di pressurizzazione; l'impianto HP opera infatti con un reattore di circa 70 cm e diametro interno di 1.1 cm e l'innalzamento di pressione è garantito da un backpressure a membrana, contrariamente all'impianto LP in cui questo avviene mediante valvola micrometrica.

3.1 Risultati impianto "SNG low pressure"

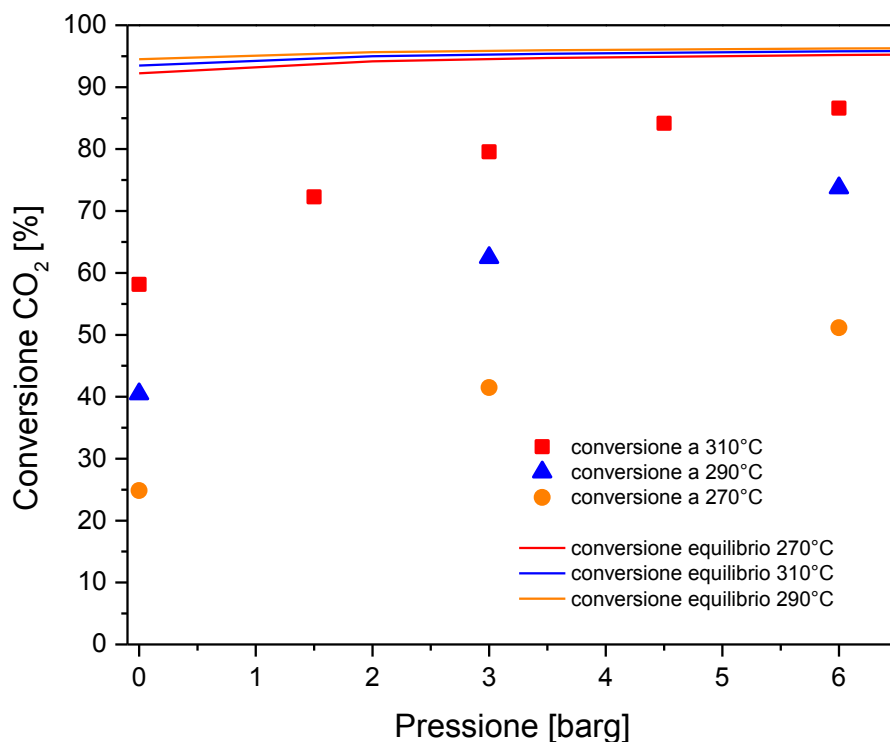


Figura 6: Conversione di CO₂ al variare di pressione e temperatura (impianto LP)
 Condizioni sperimentali: GHSV 5NL/h/g_{cat}, H₂/CO₂ = 3.9

In figura 6 sono riportati i risultati di conversione di CO₂ ottenuti sull'impianto LP da 1 a 6 barg per tre temperature: 270, 290 e 310°C. Come atteso per una reazione che avviene con diminuzione del numero di moli, un innalzamento del livello di pressione porta ad un innalzamento della conversione. Osservando l'andamento della conversione a 310°C, si nota come l'incremento sia più marcato alle basse pressioni, per poi proseguire con andamento asintotico verso il valore di equilibrio.

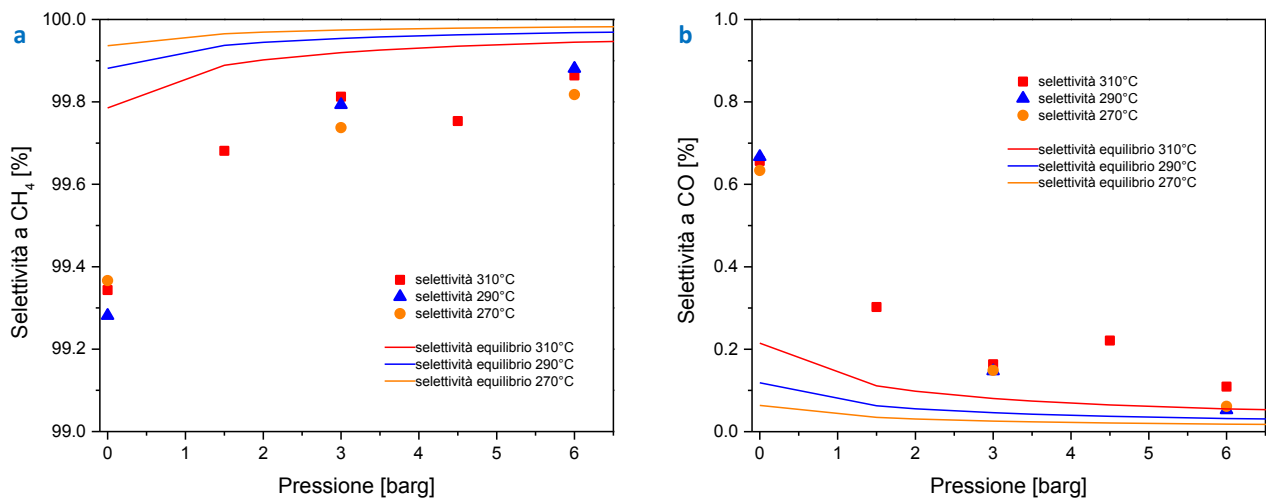


Figura 7: Selettività a CH₄ (a) e CO (b) al variare di pressione e temperatura (impianto LP)
Condizioni sperimentali: GHSV 5NL/h/g_{cat} H₂/CO₂ = 3.9

Anche la selettività del processo incrementa notevolmente all'aumentare della pressione. In figura 7 sono riportati i risultati di selettività a CH₄ (figura 7a) e a CO (figura 7b) ottenuti sull'impianto LP da 1 a 6 barg per tre temperature: 270, 290 e 310°C. Si osserva come la selettività a CH₄ aumenti da 99.3 a 99.8% passando da 1 a 6 barg. La selettività a CO esibisce un trend opposto e complementare a quella del metano. Infatti, in tutto il range di temperature e pressioni investigato non sono stati osservati altri sottoprodotti.

3.2 Risultati impianto alta pressione

Al fine di verificare il trend di conversione osservato nel range delle basse pressioni (1-6 barg) e soprattutto di valutare se il sistema catalitico in esame sia in grado di mantenere la sua elevata selettività in condizioni operative più spinte, sono stati effettuati test in un più ampio range di temperature (270-350°C) e pressioni (0-15 barg).

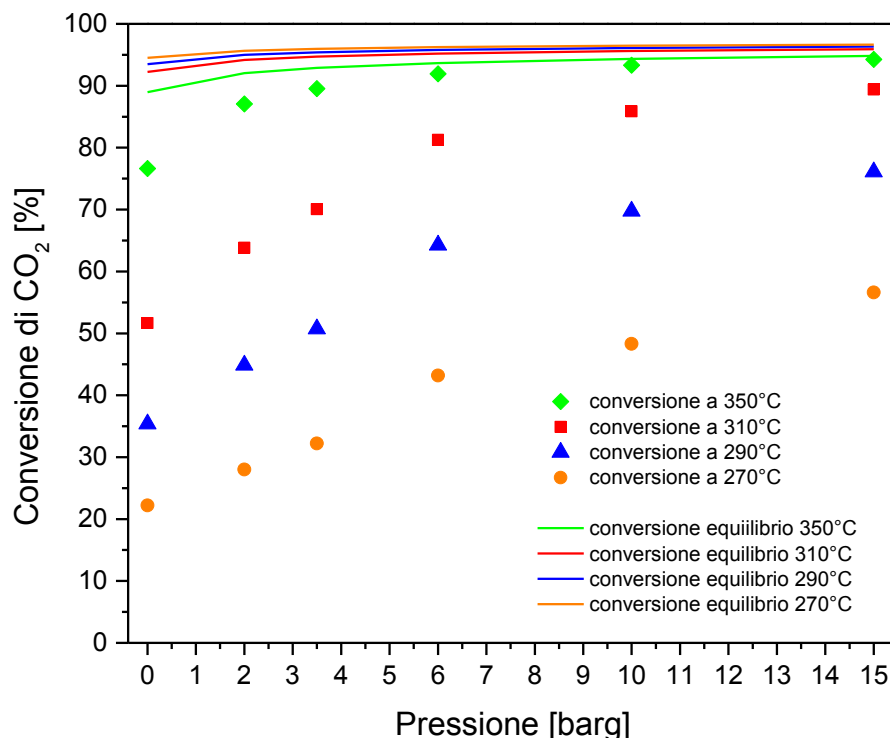


Figura 8: Conversione di CO₂ al variare di pressione e temperatura (impianto HP)
Condizioni sperimentali: GHSV 5NL/h/g_{cat} H₂/CO₂ = 3.9

Come mostrato in figura 8, il trend di crescita asintotica viene confermato anche in un range di pressioni e temperature più elevato, arrivando fino ad una conversione del 95% a 350°C e 15 barg.

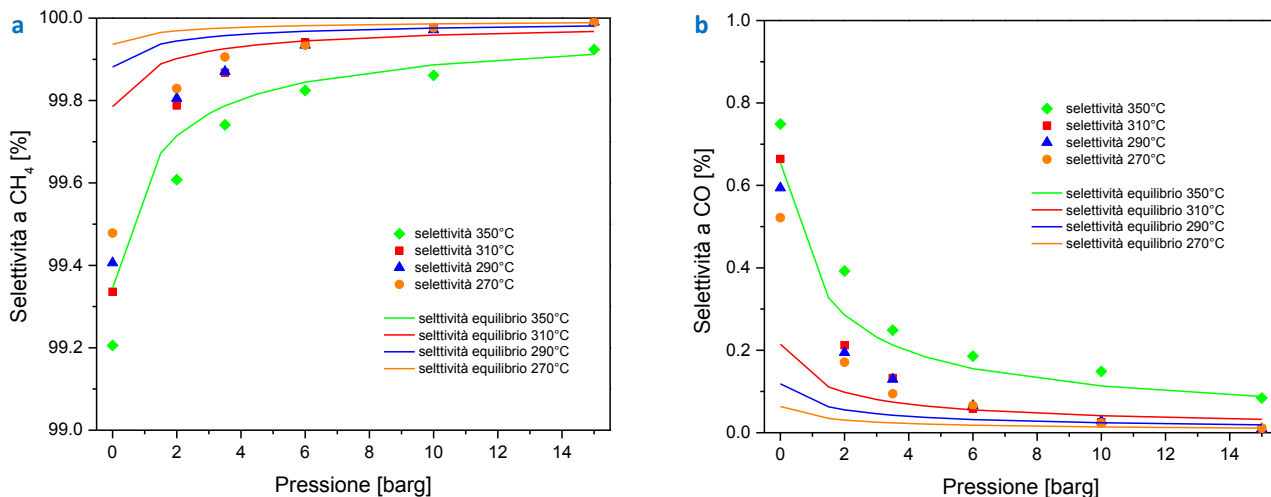


Figura 9: Selettività a CH₄ (a) e CO (b) al variare di pressione e temperatura (impianto HP)
Condizioni sperimentali: GHSV 5NL/h/g_{cat} H₂/CO₂ = 3.9

Osservando le selettività a CH₄ e CO (figura 9a e 9b, rispettivamente) si nota come anche in questo caso siano confermati i trend ottenuti nei test a più basse pressioni effettuati sull'impianto LP. Anche in questo caso la selettività a CH₄ cresce monotonamente a fronte di un abbassamento complementare della selettività a CO. Anche nelle condizioni più spinte raggiunte (15 barg e 350°C) non è stata osservata la presenza di altri sottoprodotti né in fase gas né in fase condensata, risultando in una selettività a metano pressochè totale.

4 MILESTONE 2: testing delle performances di catalizzatori a base di rutenio in condizioni di funzionamento dinamiche

Nel MS2 lo stesso catalizzatore commerciale a base di Rutenio è stato testato macinato e testato con lo scopo di ottenere informazioni riguardo al comportamento del sistema catalitico in condizioni di funzionamento dinamiche, cioè in condizioni di variazioni di carico o spegnimenti improvvisi.

4.1 Testing del catalizzatore a velocità spaziali ridotte

Attività e selettività del catalizzatore sono state valutate in condizioni di diminuzione a gradino della velocità spaziale (nel range da 5 a 0.25 NL/h/g_{cat}) al fine di verificare la possibilità di diminuire considerevolmente la portata dei reagenti inviata a reattore come alternativa allo spegnimento (figure 10 – 11). Il catalizzatore ha mantenuto la stabilità a tutti i livelli di velocità spaziale investigati. Come atteso, conversione e selettività a metano hanno mostrato un trend crescente al diminuire della velocità spaziale, cioè all'aumentare del tempo di contatto del flusso gassoso con il catalizzatore.

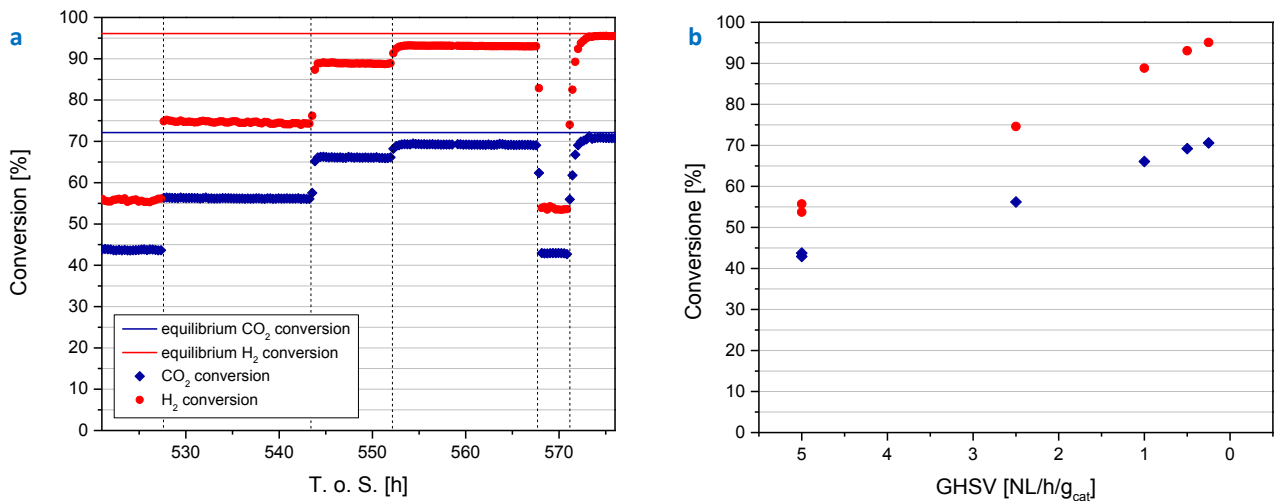


Figura 10: Conversione di CO₂ e H₂ a velocità aspatiali ridotte in funzione del T.o.S. (a) e della GHSV (b)
Condizioni sperimentali: T = 310°C, H₂/CO₂ = 3

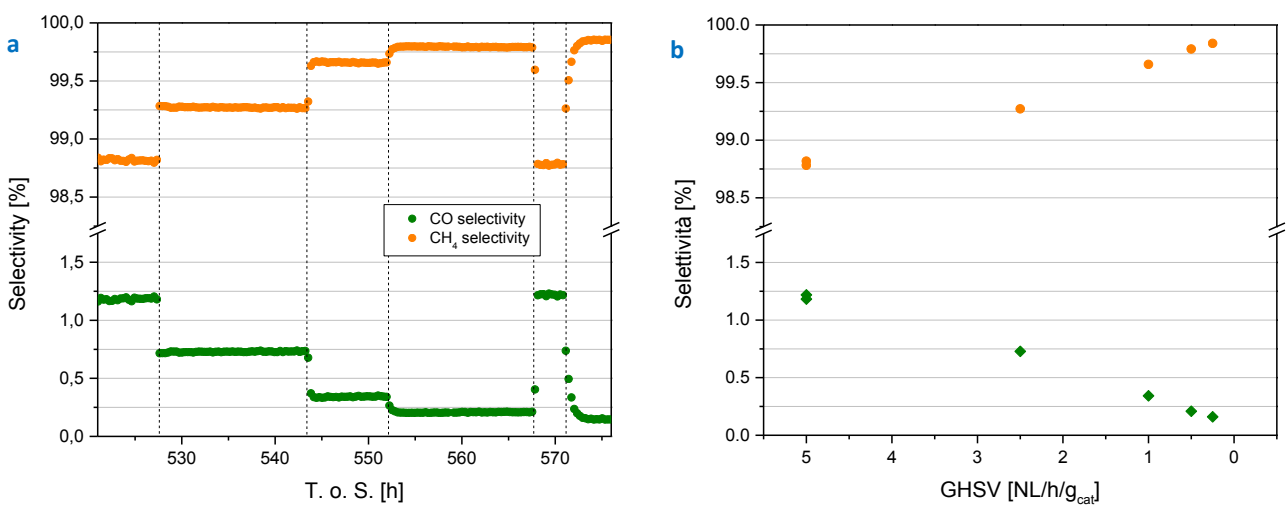


Figura 11: Selettività a CH₄ e CO a velocità aspatiali ridotte in funzione del T.o.S. (a) e della GHSV (b)
Condizioni sperimentali: T = 310°C, H₂/CO₂ = 3

4.2 Transitori in CO₂

Marciare in condizioni di flusso ridotto può non essere sempre possibile, a causa dalla improvvisa mancanza di uno dei reagenti. Per simulare questa ipotesi sono state effettuati test catalitici in cui l'idrogeno è stato rimosso dalla corrente di alimentazione dalle 2 alle 15 ore - in corrispondenza del mantenimento a caldo o a freddo del reattore - per poi essere reintrodotta gradualmente. I risultati in termini di conversione e selettività sono riportati nelle figure 12a e 12b, rispettivamente. Il catalizzatore si è dimostrato in grado di mantenere invariati i valori di conversione e selettività a metano anche dopo numerosi cambi in CO₂, dimostrando che la CO₂ non ha un effetto disattivante sul sistema catalitico. Questo risultato è in buon accordo con quanto osservato spettroscopicamente su sistemi catalitici a base di Ru/Al₂O₃. In assenza di idrogeno infatti l'anidride carbonica si va ad adsorbire sull'allumina sotto forma di carbonati e bicarbonati, specie instabili che regiscono velocemente quando l'idrogeno viene reintrodotta nell'ambiente di reazione [3].

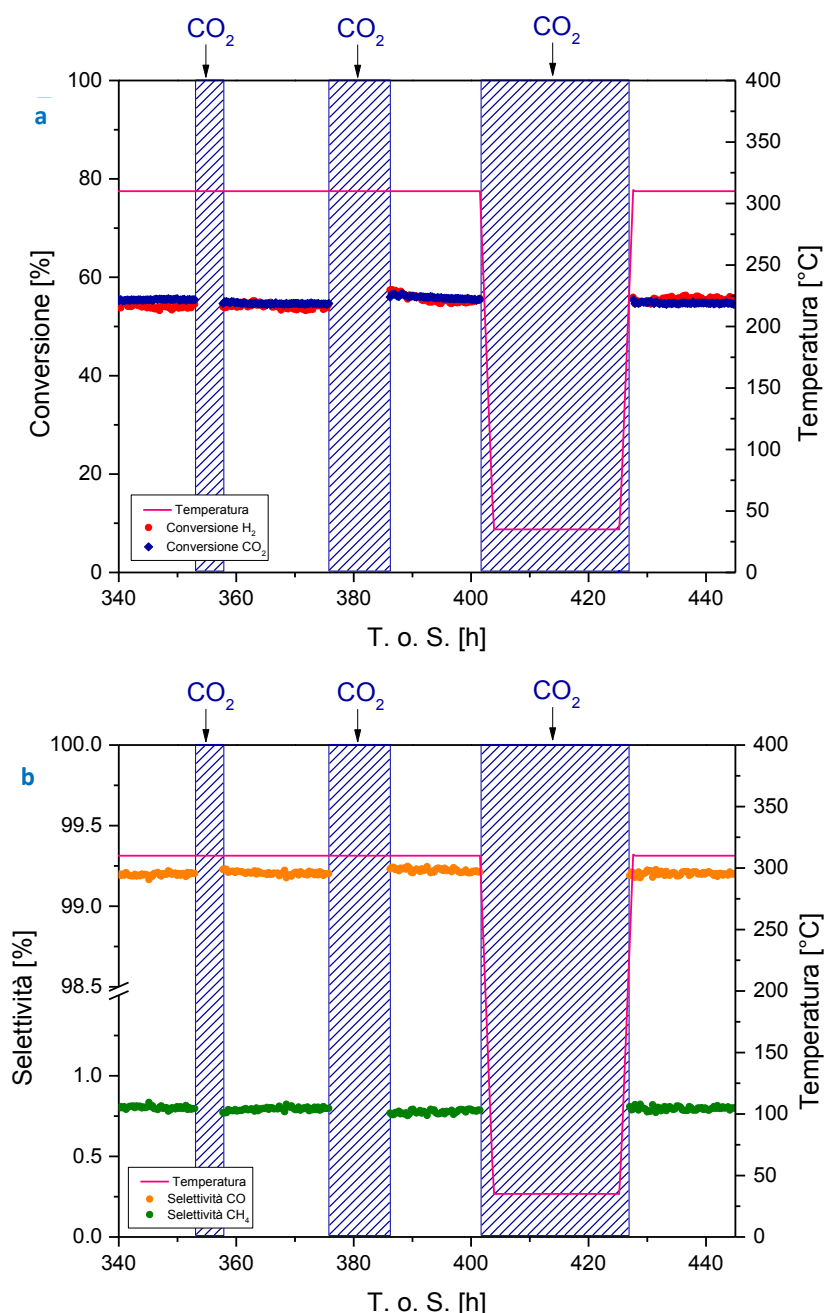


Figura 12: Conversioni (a) e selettività (b) durante i transitori in CO₂
 Condizioni sperimentali: P = 0 barg, H₂/CO₂ = 4, GHSV_{H₂/CO₂} = 5 NL/h/g_{cat}, GHSV_{CO₂} = 0.984 NL/h/g_{cat}

4.3 Transitori in N_2

Test analoghi a quelli riportati nel paragrafo §4.2 sono stati ripetuti in modo da simulare una mancanza di entrambi i reagenti. In questo caso la miscela di H_2/CO_2 è stata sostituita con una portata corrispondente di azoto. In questo caso la conversione e la selettività a metano risultano lievemente incrementate a cavallo dell'introduzione di azoto, probabilmente perché il flusso di azoto facilita il desorbimento di specie adsorbite sulla superficie catalitica, probabilmente CO e/o formiato che se presenti in grandi quantità possono ostacolare la reattività del sistema [3].

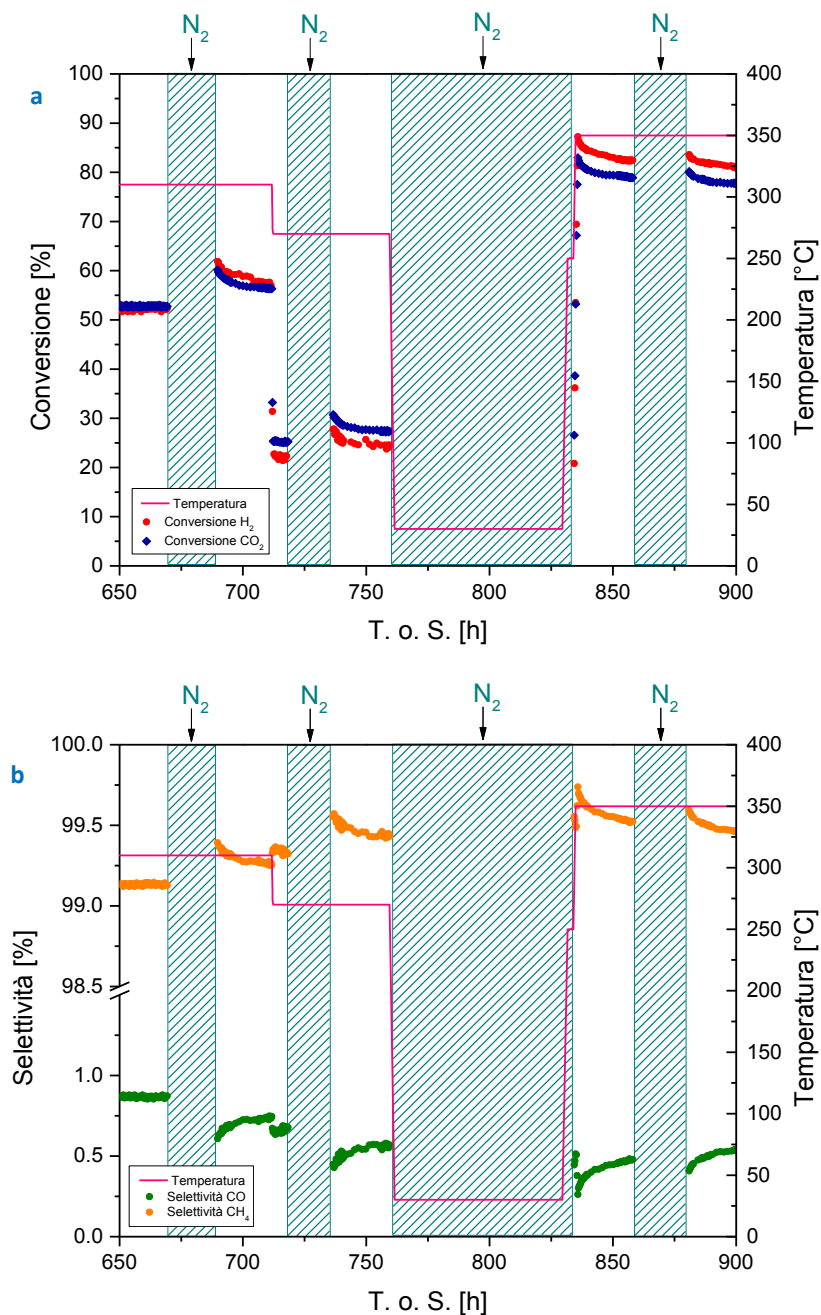


Figura 13: Conversioni (a) e selettività (b) durante i transitori in N_2
 Condizioni sperimentali: $P = 0$ barg, $H_2/CO_2 = 4$, $GHSV_{H_2/CO_2} = 5$ NL/h/ g_{cat} , $GHSV_{N_2} = 5$ NL/h/ g_{cat}

5 MILESTONE 3: testing delle performances di catalizzatori base di rutenio “pellettizzati”, ovvero supportati su supporti con granulometria compresa tra 0.1 e 2.3 mm, così da identificare eventuali effetti di mass transfer

Il MS3 prevede l’analisi di limitazioni diffusive intraparticellari, con l’obiettivo di comprendere quale sia la granulometria del catalizzatore in grado di offrire il miglior compromesso fra perdite di carico nel reattore e performances catalitiche, anche in vista di possibili sviluppi verso reattori catalitici intensificati.

5.1 Preparazione materiali catalitici

Allo scopo di valutare la presenza di limitazioni diffusive intraparticellari sono stati preparati catalizzatori partendo da supporti sferoidali in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ di diversa granulometria (800 e 2300 micron), su cui è stato impregnato per bagnamento incipiente il medesimo tenore di rutenio del catalizzatore commerciale (0.5% in peso). Come precursore è stata utilizzata una soluzione commerciale di Ru-nitrosil-nitrato al 1.5% (Alfa Aesar), che è stata opportunamente diluita per ottenere il carico finale desiderato. Inaspettatamente, questo metodo di preparazione su supporti di dimensioni maggiori di 100 micron ha portato alla realizzazione di catalizzatori egg-shell. Il metodo di preparazione è stato quindi ripetuto con varie percentuali di eccesso di soluzione rispetto al volume del bagnamento incipiente, senza mai riuscire ad ottenere un catalizzatore impregnato uniformemente. Dopo l’impregnazione i catalizzatori sono stati essiccati per 2 ore a 120°C. Per poter valutare con maggiore accuratezza lo spessore dello strato catalitico, una parte di ogni batch è stata calcinata in aria a 400°C (figura 14).

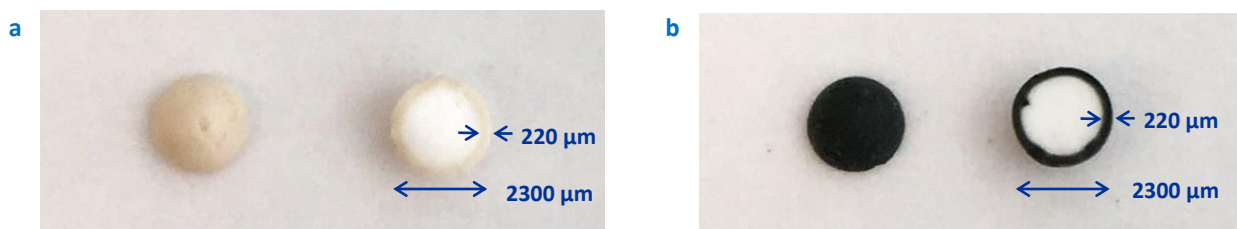


Figura 14: sfere di Al_2O_3 impregnate con una soluzione di rutenio nitrosil-nitrato con eccesso della soluzione al 50% rispetto al bagnamento incipiente. Carico nominale: 0.5wt%. Essiccato a 120°C (a) e calcinato a 400°C (b)

Il metodo preparativo è stato ripetuto partendo da un diverso precursore, tricloruro di rutenio. In questo caso lo strato catalitico risultante è ancora più sottile, arrivando ai 70 micron (figura 15).

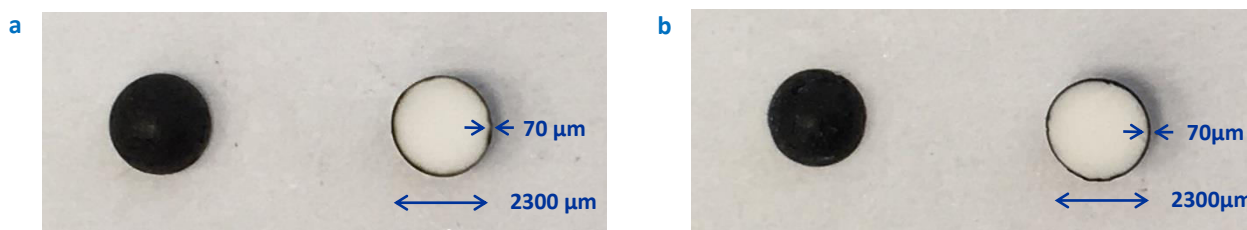


Figura 15: sfere di Al_2O_3 impregnate con una soluzione di tricloruro di rutenio con eccesso della soluzione al 50% rispetto al bagnamento incipiente. Carico nominale: 0.5wt%. Essiccato a 120°C (a) e calcinato a 400°C (b)

Si è quindi scelto di cambiare il solvente della soluzione, passando dall'acqua ad un solvente più polare come l'etanolo. Sia utilizzando Ru-nitrosil-nitrato che tricloruro di Ru come precursore, lo spessore dello strato catalitico è diminuito ulteriormente, scendendo a 150 e 50 μm , rispettivamente.

Si è quindi deciso di provare ad intervenire sull'acidità della soluzione impregnante, allo scopo di modificare l'interazione metallo/supporto. Come mostrato in figura 16, si osserva come un aumento dell'acidità della soluzione impregnante produce un progressivo aumento dello spessore dello strato catalitico nel pellet, fino al raggiungimento di catalizzatori uniformemente impregnati. Il pH delle soluzioni è stato abbassato con l'acido corrispondente al precursore utilizzato: HNO_3 nel caso del precursore Ru-nitrosil-nitrato e HCl nel caso di tricloruro di Ru.



Figura 16: effetto dell'acidità della soluzione impregnante a pari carico metallico sullo spessore dello strato catalitico nel caso di catalizzatori preparati da RuCl_3 . Carico nominale 0.5wt%; catalizzatori essiccati a 120°C.

Dopo la calcinazione in aria statica a 400°C. Si è osservato che i catalizzatori uniformemente impregnati preparati a partire da soluzione acida di rutenio nitrosil nitrato abbiano completamente perso la loro colorazione, ritornando completamente bianchi. Questo non è avvenuto nel caso dei catalizzatori uniformi preparati con un soluzione acida di RuCl_3 , che dopo calcinazione nelle stesse condizioni hanno assunto l'atteso colorito scuro. Probabilmente la decolorazione del catalizzatore a base di rutenio nitrato è dovuta alla perdita di rutenio in un'ambiente reso fortemente ossidante dalla massiccia presenza di gruppi nitrato sulla superficie del catalizzatore. Questi potrebbero andare ad ossidare il metallo a dare RuO_4 , composto molto più volatile del più comune diossido di rutenio RuO_2 [4]. Analisi più approfondite su questo aspetto sono tuttora in corso.

5.2 Risultati preliminari

I catalizzatori uniformi così preparati sono stati testati sotto forma di pellet e – dopo macinazione e setacciamento in modo da avere $dp < 106 \mu\text{m}$ – sotto forma di polvere. La procedura di calcinazione non è stata applicata, e si è proceduto al caricamento del catalizzatore dopo l'essiccamento a 120°C, al fine di evitare la formazione di ossidi di rutenio. Una volta caricato in impianto, il catalizzatore è stato ridotto in situ ed attivato secondo quanto riportato al paragrafo §2.5. In figura 17 è riportato il confronto tra la conversione ottenuta da catalizzatore 2300 micron (impregnato uniformemente per avere un carico di 0.5% in peso a partire da soluzione acida di rutenio nitrosil nitrato) testato direttamente come pellet e come

polvere al variare della temperatura. Come si osserva, su questo tenore di rutenio non si sono evidenziati effetti significativi di mass transfer. La preparativa e i testing catalitici saranno quindi ripetuti su catalizzatori a tenore di rutenio più elevato (5% in peso) in modo da rendere più evidenti eventuali effetti delle limitazioni diffusive.

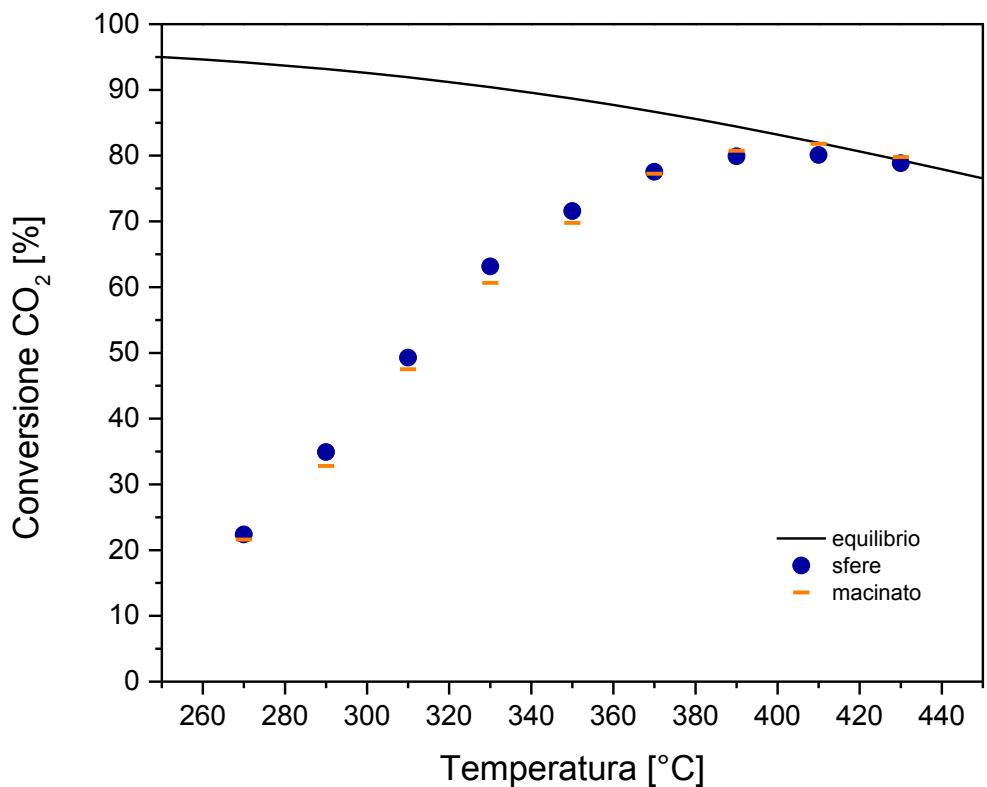


Figura 17: andamenti della conversione di CO₂ al variare della temperatura su catalizzatore uniforme 0.5wt% Ru/γAl₂O₃ (da nitrato) da 2300 μm e sulla polvere ottenuta per macinazione dello stesso. Condizioni sperimentali: P=0barg, GHSV=5NL/h/g_{cat}, H₂/CO₂=3.9



Figura 18: catalizzatore uniforme 0.5wt% Ru/γAl₂O₃ (da nitrato) da 2300 μm dopo essiccamento a 120°C (a), dopo calcinazione in aria a 400°C (b) o scaricato dopo la marcia riportata in figura 17 (ridotto a 400°C, c)

Si riporta infine in figura 18 l'aspetto del catalizzatore dello stesso batch utilizzato per il test riportato nella figura 17 dopo la fase di essiccamento (figura 18a), dopo calcinazione in aria a 400°C (figura 18b) e lo stesso catalizzatore scaricato dopo la marcia (e quindi ridotto in H₂ a 400°C, figura 18c). Come si può osservare, mentre a valle della calcinazione in ossigeno il catalizzatore perde il suo contenuto metallico, a valle della riduzione (e del test di attività catalitica) il carico sembra mantenuto, come indicato dal mantenimento dell'attività catalitica e dalla colorazione scura dello scaricato. È possibile notare inoltre come i pellet esposti ad alte temperature dopo l'impregnazione con soluzione acida sia in ambiente riducente che in ambiente ossidante esibiscano un più alta fragilità, come indicato dalla rottura non uniforme. Probabilmente questo è dovuto ad una perdita di resistenza meccanica dovuta all'attacco acido sull'allumina. L'ottimizzazione della procedura di impregnazione è tuttora in corso, in modo da utilizzare la minor quantità di acido possibile, ottenendo un catalizzatore impregnato uniformemente senza danneggiare le proprietà meccaniche del supporto.

6 Conclusioni

I temi sviluppati nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e il gruppo di ricerca "Laboratorio di Catalisi e Processi Catalitici" (LCCP) del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano, riguardano lo studio di reattività di catalizzatori innovativi a base di rutenio per la produzione di Synthetic Natural Gas (SNG) da carbone in reattori intensificati.

Con l'obiettivo di verificare la possibilità di intensificare il processo – ovvero di aumentare la produttività del reattore per unità di volume – producendo al tempo stesso metano pronto per essere immesso nella rete di distribuzione nazionale, l'attività sperimentale di testing è stata finalizzata allo studio del comportamento del sistema catalitico in condizioni di pressione superiori a quella atmosferica. A questo scopo, la conversione di CO₂ e la selettività a metano è stata valutata a pressioni comprese tra 0 e 15 barg e temperature comprese tra i 270 e i 350°C su due differenti impianti sperimentali presso il politecnico di Milano. Come atteso, le alte pressioni innalzano il limite termodinamico verso conversioni più elevate. Anche la già elevata selettività del processo a metano incrementa sensibilmente all'aumentare della pressione. Nelle condizioni di 15 barg e 350°C è possibile ottenere una conversione di CO₂ del 95%, con selettività a metano pressoché totale.

Allo scopo di valutare la stabilità del sistema catalitico Ru/Al₂O₃, attività e selettività del catalizzatore sono state valutate in condizioni di variazioni di carico. Dapprima è stata testata la possibilità di diminuire considerevolmente la portata dei reagenti inviata a reattore come alternativa allo spegnimento. Il catalizzatore ha mantenuto la stabilità a tutti i livelli di velocità spaziale investigati. Come atteso, conversione e selettività a metano hanno mostrato un trend crescente al diminuire della velocità spaziale, cioè all'aumentare del tempo di contatto del flusso gassoso con il catalizzatore. Per simulare la mancanza di idrogeno, questo è stato rimosso dalla corrente di alimentazione dalle 2 alle 15 ore - in corrispondenza del mantenimento a caldo o a freddo del reattore – per poi essere reintrodotta gradualmente. Il catalizzatore si è dimostrato in grado di mantenere invariati i valori di conversione e selettività a metano anche dopo numerosi cambi in CO₂, dimostrando che la CO₂ non ha un effetto disattivante sul sistema catalitico. Test analoghi sono stati ripetuti in modo da simulare una mancanza di entrambi i reagenti, sostituendo la miscela di H₂/CO₂ con una portata analoga di inerte. In questo caso la conversione e la selettività a metano risultano lievemente incrementate a cavallo dell'introduzione dell'inerte, probabilmente perché questo facilita il desorbimento di specie adsorbite sulla superficie catalitica che ostacolano leggermente la reattività del sistema.

In tutti i casi indagati il catalizzatore ha mantenuto livelli stabili di attività e selettività, dimostrando la flessibilità del sistema catalitico Ru/Al₂O₃ in condizioni di metanazione.

Con l'obiettivo di comprendere quale sia la granulometria del catalizzatore in grado di offrire il miglior compromesso fra perdite di carico nel reattore e performances catalitiche, sono stati preparati catalizzatori partendo da supporti sferoidali in γ -Al₂O₃ di diversa granulometria su cui è stato impregnato per bagnamento incipiente il medesimo tenore di rutenio del catalizzatore commerciale (0.5% in peso). Questo metodo di preparazione su supporti di dimensioni maggiori di 100 micron ha portato alla realizzazione di catalizzatori egg-shell. Il metodo di preparazione è stato quindi ripetuto con due differenti precursori – triclورو di rutenio e rutenio nitrosil-nitrato – e con varie percentuali di eccesso di soluzione rispetto al volume del bagnamento incipiente, senza riuscire ad ottenere un catalizzatore impregnato uniformemente. Si è osservato come un aumento dell'acidità della soluzione impregnante abbia prodotto un progressivo aumento dello strato catalitico del pellet, fino all'ottenimento di catalizzatori uniformemente impregnati. I catalizzatori uniformi così preparati sono stati testati sotto forma di pellet e – dopo macinazione e setacciamento – sotto forma di polvere. Su questo tenore di rutenio (0.5% in peso) non si sono evidenziati effetti significativi di mass transfer. La preparativa e i testing catalitici saranno ripetuti su catalizzatori a tenore di rutenio più elevato (5% in peso) in modo da rendere più evidenti eventuali effetti delle limitazioni diffusive.

7 Riferimenti bibliografici

1. C. Galletti, S. Specchia, G. Saracco e V. Specchia, "CO-selective methanation over Ru- γ -Al₂O₃ catalysts in H₂-rich gas for PEM FC applications", *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010), pp. 590-596.
2. G. A. Mills e F. W. Steffgen, "Catalytic Methanation", *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 8 (1974), pp. 159-210.
3. X. Wang, Y. Hong, H. Shi, J. Szanyi, "Kinetic modeling and transient DRIFTS-MS studies of CO₂ methanation over Ru/Al₂O₃ catalysts", *Journal of Catalysis* 343 (2016), pp. 185-195.
4. F. Garisto, "Thermodynamic behaviour of ruthenium at high temperatures", *Atomic Energy of Canada Limited*, Whiteshell nuclear research establishment, Pinawa, Manitoba CDN (1988)