



Ricerca di Sistema elettrico

# Sintesi e testing di catalizzatori di tipo strutturato a base di rutenio per la produzione di SNG in un'ottica Power to Gas

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



**POLITECNICO**  
MILANO 1863

## SINTESI E TESTING DI CATALIZZATORI DI TIPO STRUTTURATO A BASE DI RUTENIO PER LA PRODUZIONE DI SNG IN UN'OTTICA POWER TO GAS

A. Porta, L. Falbo, C.G. Visconti, L. Lietti (Politecnico di Milano)

P. Deiana, C. Bassano (ENEA)

Settembre 2018

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: Polo Tecnologico del Sulcis: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon' e Edifici ad energia quasi zero(nZEB)

Parte A1: Tecnologie per impiantistica energetica 'Low carbon'

Obiettivo d1: Utilizzo di CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> per la produzione di SNG e contemporanea produzione di energia elettrica

Sintesi e testing di catalizzatori di tipo strutturato a base di rutenio per la produzione di SNG in un ottica Power to Gas

Responsabile contratto di ricerca ENEA con Politecnico di Milano Ing. C. Bassano

Responsabile della ricerca per Politecnico di Milano: Proff:C.G. Visconti, L. Lietti

Responsabile del Progetto: Dott.ssa Franca Rita Picchia

## Indice

SOMMARIO.....	5
1 INTRODUZIONE .....	6
2 SET UP E PROCEDURE SPERIMENTALI .....	8
2.1 SET UP SPERIMENTALE: ZONA DI ALIMENTAZIONE .....	8
2.2 SET UP SPERIMENTALE: ZONA DI REAZIONE .....	9
2.3 SET UP SPERIMENTALE: ZONA DI RACCOLTA E ANALISI DEI PRODOTTI .....	10
2.4 PROCEDURE SPERIMENTALI .....	10
3 MILESTONE 1: PREPARAZIONE DI UN CATALIZZATORE STRUTTURATO IDONEO AD ESSERE TESTATO NELL'IMPIANTO SPERIMENTALE DI ENEA.....	12
4 MILESTONE 2: TESTING DEGLI EFFETTI DI CONTAMINANTI TIPICI SULLE PERFORMANCE DEI CATALIZZATORI .....	14
4.1 EFFETTO DELLA PRESENZA DI OSSIGENO.....	14
4.2 EFFETTO DELLA PRESENZA DI ZOLFO.....	17
5 MILESTONE 3: OTTIMIZZAZIONE DEL CATALIZZATORE AI FINI DI UNA ULTERIORE INTENSIFICAZIONE DEL PROCESSO .....	24
5.1 EFFETTO DEL PRECURSORE METALLICO .....	24
5.2 EFFETTO DEL CARICO DI FASE ATTIVA .....	25
5.3 VALUTAZIONE DELLE LIMITAZIONI DIFFUSIVE INTRAPOROSE .....	27
6 MILESTONE 4: VALUTAZIONI PRELIMINARI SUL DESIGN DI REATTORI MULTITUBOLARI PER LA REAZIONE DI METANAZIONE.....	30
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	31





## Sommario

I temi sviluppati al Politecnico di Milano (c/o il Laboratorio di Catalisi e Processi Catalitici, LCCP) nel periodo 1.10.2017-30.09.2018 hanno riguardato lo studio di reattività di catalizzatori innovativi a base di rutenio per la produzione di Synthetic Natural Gas (SNG) da carbone in reattori intensificati. Tale attività, nata in continuità rispetto all'attività svolta dal gruppo LCCP nelle annualità precedenti, si è proposta di estendere lo studio delle performance di catalizzatori idonei allo sviluppo di una tecnologia reattoristica intensificata per la produzione di SNG da gas di sintesi ottenuto via gassificazione di carbone o biomasse.

Dapprima è stato identificato un catalizzatore di tipo strutturato idoneo ad essere testato nell'impianto Power-To-Gas presso ENEA. Il catalizzatore strutturato progettato è costituito da un substrato metallico conduttivo impaccato con granuli catalitici Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tale catalizzatore consente di massimizzare la sua produttività per unità di volume, garantendo al tempo stesso performance di scambio termico radiale ottimizzate, con la conseguente possibilità di operare in condizioni termicamente controllate anche una reazione fortemente esotermica come la metanazione di CO<sub>2</sub>.

Con l'obiettivo di ottimizzare la formulazione del catalizzatore, massimizzandone la produttività per grammo, è stato studiato l'effetto del carico di fase attiva. A questo scopo sono stati preparati catalizzatori utilizzando Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> come precursore e aventi carico di fase attiva pari a 0.5 wt% e 5 wt%.

L'attività catalitica specifica si è mantenuta molto simile mantenendo costante la velocità spaziale per grammo di fase attiva, il che suggerisce una dispersione simile della fase metallica sui due sistemi analizzati. Questa evidenza è stata confermata da analisi TEM, che hanno dimostrato come il diametro del cristallita metallico medio sia pari a circa 1 nm in entrambi i casi. L'aumento di carico metallico nel caso di catalizzatori Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non risulta quindi penalizzato da una perdita di dispersione.

Per valutare gli effetti della lunghezza caratteristica di diffusione sulla velocità di conversione di CO<sub>2</sub> sono stati preparati catalizzatori aventi carico di Ru pari al 5 wt% impiegando supporti sferici di varia granulometria. È stata evidenziata in questo modo la presenza di limitazioni diffusive interne rilevanti già per sistemi con lunghezza caratteristica di diffusione pari a 133  $\mu$ m. Tale informazione risulta di grande rilevanza per la corretta operazione di reattori di tipo impaccato in cui la dimensione del pellet catalitico è il risultato del compromesso tra perdite di carico e attività catalitica.

Sono state inoltre testate le performance dei catalizzatori 5% Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in presenza di contaminanti potenzialmente presenti nella carica di un reattore industriale quali ossigeno e zolfo.

Durante la coalimentazione di ossigeno è stato osservato un lieve calo di conversione di CO<sub>2</sub> e di selettività a CH<sub>4</sub> aumentando il tenore di O<sub>2</sub>. Il deterioramento osservato nelle prestazioni è peraltro completamente reversibile. Quanto osservato è stato attribuito alla combustione completa di idrogeno nei primissimi strati del letto catalitico. Come risultato, la restante parte del letto catalitico si trova a lavorare di fatto in difetto di idrogeno e in presenza di H<sub>2</sub>O prodotta dalla reazione di combustione.

È stato studiato anche l'effetto comportato dalla presenza di zolfo sulla superficie catalitica. In questo caso l'effetto è stato studiato esclusivamente avvelenando *ex-situ* il catalizzatore pre-ridotto. Come atteso, lo zolfo comporta un calo rilevante nella conversione di CO<sub>2</sub> in tutto il range di temperatura. Questo effetto è stato ben descritto con un semplice modello cinetico di disattivazione.

Una reazione fortemente esotermica come la metanazione di CO<sub>2</sub> richiede reattori in grado di smaltire grandi quantità di calore. Tra questi, le valutazioni preliminari fatte in questa annualità, hanno dimostrato come i reattori multitubolari a letto fisso, refrigerati esternamente mediante acqua bollente in pressione, rappresentino un buon compromesso tra semplicità costruttiva, semplicità d'uso, costi di realizzazione e performance di scambio termico.

## 1 Introduzione

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 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 dall'anno 2014 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 CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> alimentata. Inoltre, nelle tipiche condizioni di esercizio, i catalizzatori a base di rutenio sono estremamente selettivi al prodotto desiderato, essendo modesta la quantità di CO prodotta come sottoprodotto. Questo consente di operare in condizione once-through riducendo i costi di investimento ed di esercizio relativi alla purificazione della miscela di SNG prodotta.

I catalizzatori a base di rutenio sono apparsi particolarmente adatti anche all'impiego in condizioni non-stazionarie, (come attestano le attività condotte in condizioni dinamiche sia a caldo che a freddo) come quelle tipiche dei processi Power To Gas, dove la produzione di idrogeno è variabile essendo prodotto per via elettrolitica, sfruttando il surplus di energia rinnovabile.

Per consentire lo sviluppo della tecnologia e del processo è necessario ulteriormente approfondire diversi aspetti che rivestono un ruolo chiave in fase di pre-industrializzazione della tecnologia oggetto di studio.

Più nello specifico, le ricerche svolte nel corso di questa annualità possono essere suddivise in quattro differenti attività, a ciascuna delle quali corrisponde una specifica *milestone*:

### **Milestone 1) Preparazione di un catalizzatore strutturato idoneo ad essere testato nell'impianto sperimentale di ENEA**

In tale milestone è stato individuato un catalizzatore di tipo strutturato adatto ad essere testato anche nell'impianto mobile di studio dei processi Power To Gas presso ENEA.

### **Milestone 2) Studio dell'effetto dei contaminanti tipici sulle performance dei catalizzatori**

In tale milestone sono state valutate le performances dei catalizzatori a base di rutenio in presenza di contaminanti presenti nella carica ma che risultino veleni per i catalizzatori. Nello specifico, sono state valutate le performances in presenza di ossigeno e zolfo. L'ossigeno è stato coalimentato alla miscela di reazione, mentre lo zolfo è stato impregnato ex situ sul catalizzatore, che in seguito è stato testato in assenza di contaminanti in fase gas.

### **Milestone 3) Ottimizzazione del catalizzatore ai fini di una ulteriore intensificazione del processo**

Con l'obiettivo di ottimizzare il catalizzatore ai fini di una ulteriore intensificazione del processo di metanazione su catalizzatori a base di Ru, si è proceduto con un'attività volta a determinare il carico ottimale di fase attiva così da poter operare con sistemi ottimizzati dal punto di vista dei fenomeni di trasporto di materia e di calore.

### **Milestone 4) Analisi della produttività specifica dei reattori di tipo tubolare al variare della geometria dei tubi.**

In questa fase sono state condotte attività numeriche volte a definire il design ottimale di reattori multitubolari a letto fisso refrigerati esternamente per la metanazione. Nell'ambito di tale studio è stato considerato l'effetto di diversi parametri rilevanti per il design del reattore, quali il diametro dei tubi e la loro lunghezza, oltre che la presenza in essi di eventuali inserti pluristrutturati.

## 2 Set up e procedure sperimentali

In questa sezione vengono presentati sinteticamente il set up e le procedure sperimentali utilizzate. 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  $H_2/CO_2$ , e azoto (oppure eventualmente una miscela 2%  $O_2$  in elio). La miscela  $H_2/CO_2$  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 O<sub>2</sub> 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.

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.

## 2.2 *Set up sperimentale: Zona di reazione*

La zona di reazione è costituita da: linea di ingresso gas, 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. 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. 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 letto catalitico alla quota desiderata. Il secondo, è uno strato di circa 0.5 cm di lana di quarzo che serve ad evitare indesiderati trascinamenti e miscele del catalizzatore con lo strato sottostante. Nella parte sovrastante il letto catalitico 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 desiderata 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. Il letto catalitico è composto dal catalizzatore e da materiale inerte ( $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in rapporto 1:20 in peso per evitare la formazione di hotspot di temperatura. La testa del reattore di quarzo viene chiusa con un tappo ed un setto polimerico, che permette l'inserimento della 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).

Il forno è collegato ad un computer situato in sala controllo (Edificio B18C, Politecnico di Milano, sede di Milano Bovisa, campus La Masa), 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.

### 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 sotto forma 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, una zona 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).

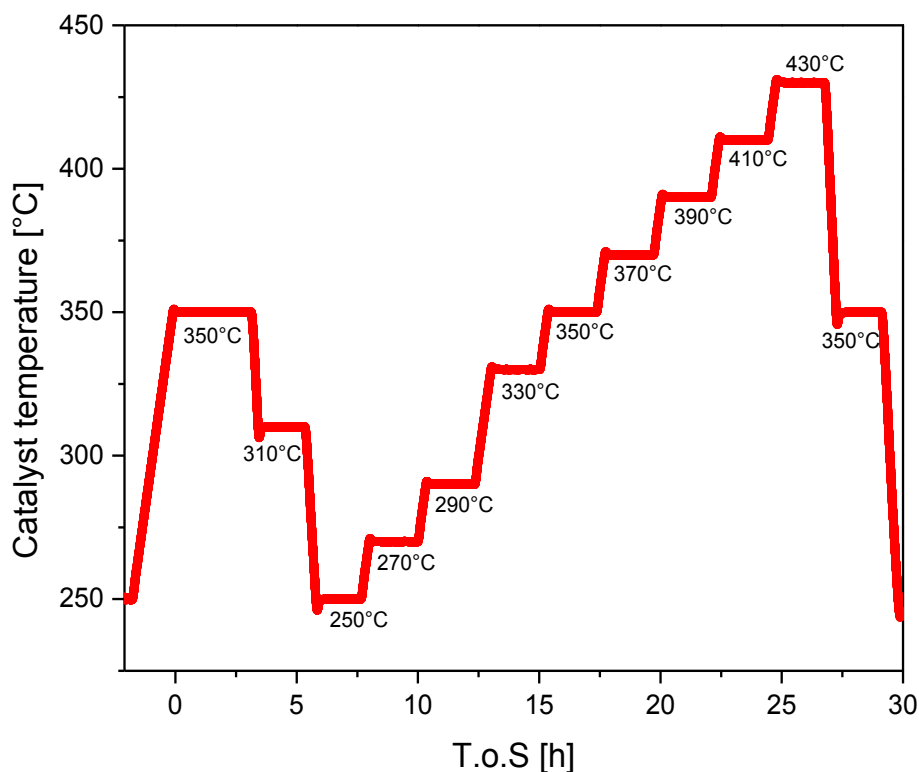
I prodotti in fase gassosa in uscita dal condensatore dell'acqua vengono inviati ad un gas cromatografo (GC) in linea, Agilent HP 6890, per mezzo del quale è possibile identificare e quantificare le specie presenti nel flusso gassoso. Per svolgere questo compito il GC è equipaggiato con due colonne ("Poraplot QPT" e "CP-Molesieve 5A-PT"), due analizzatori TCD (Thermal Conductivity Detector), un sistema di valvole campionatrici ed un controllore logico programmabile (PLC). 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.

### 2.4 Procedure sperimentali

I catalizzatori sono stati 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 H<sub>2</sub> 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 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub> 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 H<sub>2</sub> fino a 250°C, temperatura in cui l'attività del sistema in presenza di miscela CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> risulta modesta. Raggiunta tale temperatura la il catalizzatore viene sottoposto a una purga in flusso di N<sub>2</sub> prima dell'immissione della miscela reagente. Successivamente, viene impostata una scalata di temperatura di 1°C/min fino alla temperatura di 350°C (Figura 2). 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 tale temperatura. Questa viene mantenuta fino al raggiungimento di performance catalitiche stabili.

In seguito il catalizzatore viene raffreddato a 250°C (con hold intermedio a 310°C) e l'attività del catalizzatore viene quindi valutata al variare della temperatura nel range 250-430°C come illustrato in Figura 2. Ogni step di temperatura viene mantenuto per almeno due ore e la temperatura di 350°C viene ripetuta per almeno due volte durante la rampa di temperature per controllare la stabilità del sistema catalitico.



**Figura 2. Temperatura del letto catalitico durante un tipico esperimento**

Terminata la rampa di temperatura, la temperatura del letto catalitico viene riportata a 250°C. A questa temperatura la miscela reagente viene sostituita da una corrente inerte di N<sub>2</sub> e successivamente il set point del forno viene abbassato alla temperatura ambiente. Una volta raggiunta, il catalizzatore viene esposto ad una corrente di 2% O<sub>2</sub>/He vol/vol in modo da ossidare in maniera controllata e riproducibile le particelle metalliche (procedura di passivazione).

### 3 MILESTONE 1: Preparazione di un catalizzatore strutturato idoneo ad essere testato nell'impianto sperimentale di ENEA

In tale milestone è stato progettato un catalizzatore di tipo strutturato idoneo ad essere testato nell'impianto Power-To-Gas presso ENEA. Tale impianto è dotato di un reattore multitubolare a letto fisso refrigerato esternamente.

Il catalizzatore strutturato progettato è costituito da un substrato metallico conduttivo (monolita a nido d'ape, honeycomb) o schiuma metallica a celle aperte (open-cell foam), fabbricato preferibilmente in alluminio (materiale ad alta conducibilità termica, chimicamente inerte, leggero e poco costoso), impaccato con granuli catalitici Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> di dimensioni compatibili (ovvero con una dimensione caratteristica compresa tra 0.3 e 3 mm) con le aperture del substrato strutturato (canali nel caso del monolita a nido d'ape, pori nel caso delle schiume a celle aperte).

Il diametro del substrato metallico conduttivo, nel caso dei monoliti a nido d'ape, deve essere sostanzialmente uguale al diametro interno dei tubi, così che vi sia interferenza tra le due parti. È noto infatti che la presenza di uno spazio (gap) tra il monolita e il tubo di forza:

1. rappresenta un ostacolo ai fenomeni di trasferimento di calore radiali (ossia dal catalizzatore al tubo di forza), che avvengono attraverso il substrato conduttivo;
2. può portare a significativi fenomeni di bypass del letto catalitico, per questioni legate alle minori perdite di carico della miscela di reazione che attraversa il "gap" rispetto alla miscela che attraversa il letto catalitico impaccato.

Nel caso delle schiume a celle aperte, invece, il diametro del substrato può essere inferiore di qualche millimetro rispetto al diametro interno dei tubi del reattore, così da garantire un più agevole caricamento del substrato stesso nei tubi (assenza di interferenza). È noto infatti che, nel caso di schiume conduttive impaccate, i fenomeni di scambio termico prevalenti sono:

1. la conducibilità radiale efficace all'interno del substrato continuo conduttivo nella parte interna del tubo;
2. la convezione attraverso la fase fluida fluente in prossimità della parte interna dei tubi.

Dunque il "gap" tra schiuma e parete interna del tubo di forza gioca, dal punto di vista termico, un ruolo assai minore di quanto accada nel caso dei monoliti a nido d'ape. Inoltre, la continuità radiale degli spazi vuoti entro la schiuma (il che ne rappresenta una principale differenza rispetto ai monoliti, che sono invece sistemi a canali segregati, ossia non comunicanti) consente al catalizzatore impaccato di riempire tutti gli spazi lasciati liberi dalla struttura continua della schiuma, impedendo di fatto la formazione di un "gap" tra schiuma impaccata e parete. Anche i fenomeni di by-pass alla parete possibili con i monoliti impaccati non interferenti con la parete dei tubi di forza sono dunque assai meno probabili.

È stato osservato che, a patto di utilizzare un catalizzatore con diametro sufficientemente ridotto, il catalizzatore si impacca nei substrati conduttivi (monoliti o schiume) in modo ideale, ossia con un grado di pieno del volume vuoto del substrato conduttivo molto vicino al 60%.



Rispetto alle più convenzionali soluzioni con substrati strutturati “coated”, la soluzione qui proposta (substrato strutturato conduttivo impaccato con il catalizzatore) consente di massimizzare il carico di fase attiva nel reattore, e dunque di massimizzare la sua produttività per unità di volume, garantendo al tempo stesso performance di scambio termico radiale ottimizzate (grazie alla matrice solida conduttiva) e la conseguente possibilità di operare in condizioni termicamente controllate anche una reazione fortemente esotermica come la metanazione di CO<sub>2</sub>.

Specialmente nel caso dell’impiego di schiume a celle aperte, che sono materiali disponibili liberamente sul mercato, si prevede di poter realizzare dei prototipi di catalizzatore da testare nell’impianto ENEA non appena il reattore multitubolare di cui lo stesso è dotato sarà messo a punto dal punto di vista dello scambio termico tra tubi e mantello. Per poter sfruttare i vantaggi associati all’uso del catalizzatore strutturato progettato è infatti necessario che lo scambio termico tra tubi e mantello non sia controllante, ovvero il coefficiente di scambio tra tubi e refrigerante sia elevato. Questa condizione è generalmente raggiunta facendo scorrere nel mantello acqua bollente in pressione (così da poterne regolare la temperatura) oppure un opportuno fluido ad elevata portata.

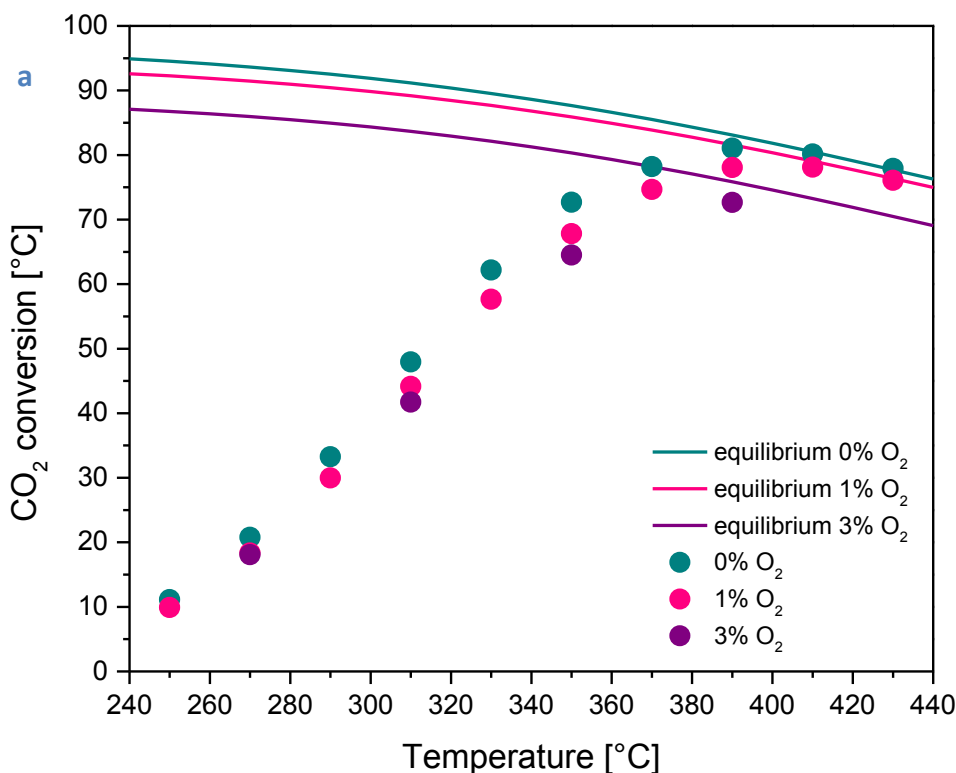
## 4 MILESTONE 2: Testing degli effetti di contaminanti tipici sulle performance dei catalizzatori

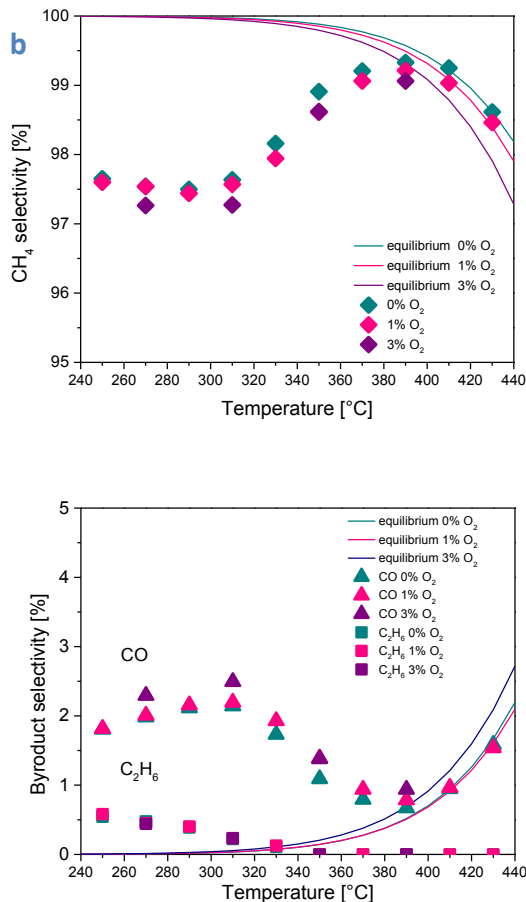
In tale milestone sono state testate le performance dei catalizzatori a base di rutenio in presenza di contaminanti potenzialmente presenti nella carica di un reattore industriale, che potrebbero risultare veleni per il catalizzatore.

### 4.1 Effetto della presenza di ossigeno

Dapprima è stato indagato l'effetto sull'attività catalitica della coalimentazione di O<sub>2</sub> (1 e 3% v/v) nel range di temperatura 250-430°C su un catalizzatore 5% Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. I risultati ottenuti in coalimentazione di ossigeno sono stati confrontati con risultati ottenuti coalimentando inerte (N<sub>2</sub>) così da lavorare a velocità spaziale costante. I profili termici lungo il letto catalitico sono stati monitorati durante le coalimentazioni di ossigeno e non sono state riscontrate differenze rilevanti; la differenza di temperatura all'interno del letto si è sempre mantenuta al di sotto dei 4°C.

Durante la coalimentazione, in tutte le condizioni sperimentali investigate, non è mai stato osservato ossigeno in uscita dal reattore. In condizioni lontane dall'equilibrio termodinamico è stato osservato un lieve calo di conversione di CO<sub>2</sub> aumentando il tenore di ossigeno (Figura 3a). Anche la selettività a metano cala leggermente nelle stesse condizioni a causa del lieve aumento della selettività a CO, mentre la selettività a C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> non sembra interessata dalla presenza di O<sub>2</sub> (Figura 3b-c).





**Figura 3. Conversione di CO<sub>2</sub> (a) selettività a CH<sub>4</sub> e a CO (b) e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (c) in funzione della temperatura al variare della concentrazione di ossigeno. Condizioni sperimentali: P = 1 barg, GHSV = 50 NI/h/g<sub>cat</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3.9**

L'osservato calo nelle prestazioni è peraltro completamente reversibile una volta rimosso l'O<sub>2</sub> dalla corrente in ingresso. Un comportamento analogo è stato già osservato in precedenza, come risultato della coalimentazione di acqua [2].

Gli effetti osservati durante la coalimentazione di ossigeno possono essere attribuiti alla diminuzione della concentrazione di idrogeno a seguito della ossidazione ad opera dell'ossigeno coalimentato. Tale ossidazione si verifica nei primissimi strati del letto catalitico, che non risulta dunque attivo nella reazione di metanazione; la restante parte del letto catalitico si trova quindi a lavorare di fatto in difetto di idrogeno e in presenza di H<sub>2</sub>O prodotta dalla reazione di combustione, con conseguente calo delle prestazioni catalitiche.

Il calcolo dell'equilibrio termodinamico (riportato in Figura 3) ha confermato questa ipotesi: calcolando l'equilibrio assumendo la coalimentazione di acqua e un contestuale abbassamento del rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> secondo la stechiometria della reazione di combustione di idrogeno (assumendo cioè consumo completo dell'ossigeno coalimentato) nella corrente di ingresso sono stati ottenuti risultati in buon accordo con i dati sperimentali ottenuti coalimentando ossigeno.

A ulteriore verifica di questa ipotesi, la stessa è stata applicata utilizzando un semplice modello cinetico empirico di letteratura [3]. I parametri cinetici utilizzati nel modello sono stati valutati mediante

regressione di dati sperimentali ottenuti sullo stesso catalizzatore in assenza di ossigeno, variando la temperatura nel range 250 – 430°C e il rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> nel range 1 – 5 vol/vol.

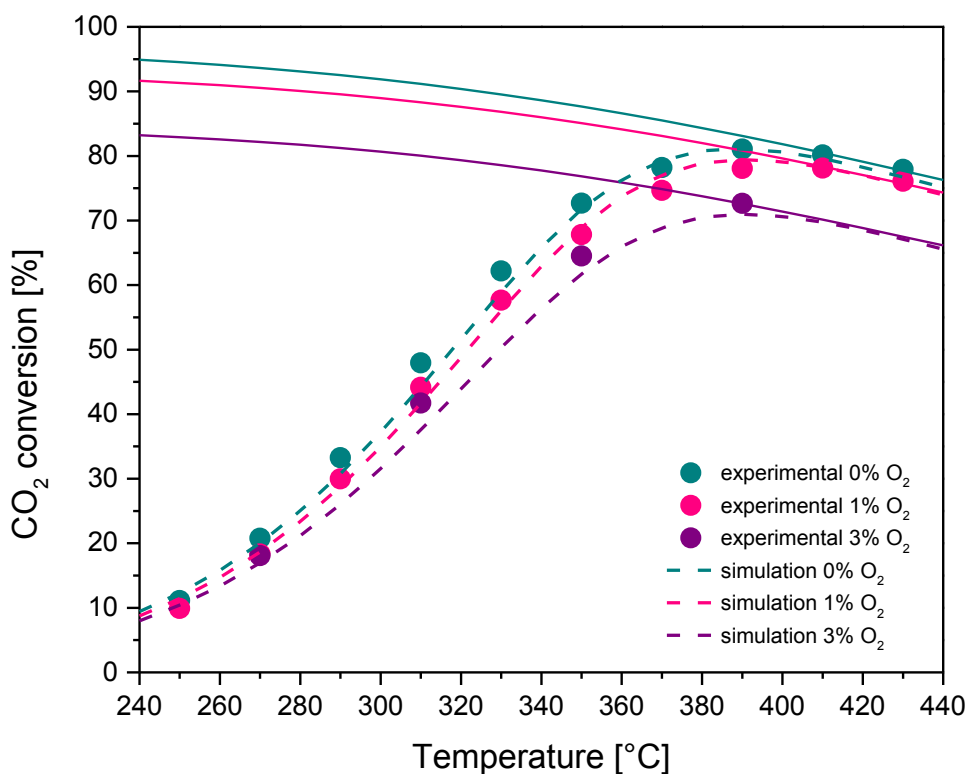
$$r_{CO_2} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R T}\right) \left(P_{CO_2}^n P_{H_2}^{4n} - \frac{P_{CH_4}^n P_{H_2O}^{2n}}{K_{eq}^n}\right)$$

**Tabella 1. Parametri cinetici utilizzati per simulare la coalimentazione di ossigeno**

ln k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub> [kJ/mol]	n
-9.2	62.4	0.13

I punti sperimentali, l'equilibrio termodinamico ed i risultati ottenuti simulando coalimentazione di acqua e riduzione del quantitativo di idrogeno sono riportati in Figura 4. La simulazione utilizzando il semplice modello cinetico è in buon accordo con i dati sperimentali, a ulteriore conferma dell'ipotesi di consumo completo dell'ossigeno coalimentato.

In conclusione la presenza di ossigeno in alimentazione non pare avere effetti di inibizione e/o di disattivazione sulle prestazioni catalitiche.



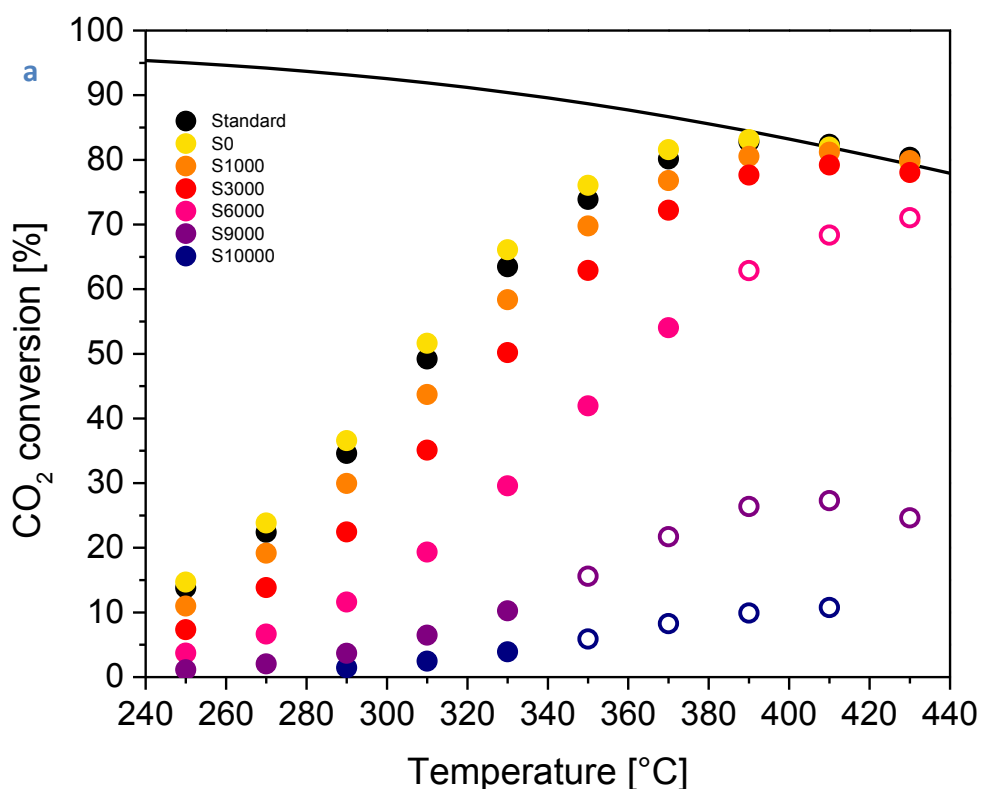
**Figura 4. Punti sperimentali e simulazione della conversione di CO<sub>2</sub> in funzione della temperatura al variare della concentrazione di ossigeno. Condizioni sperimentali: P = 1 barg, GHSV = 50 NI/h/g<sub>cat</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3.9**

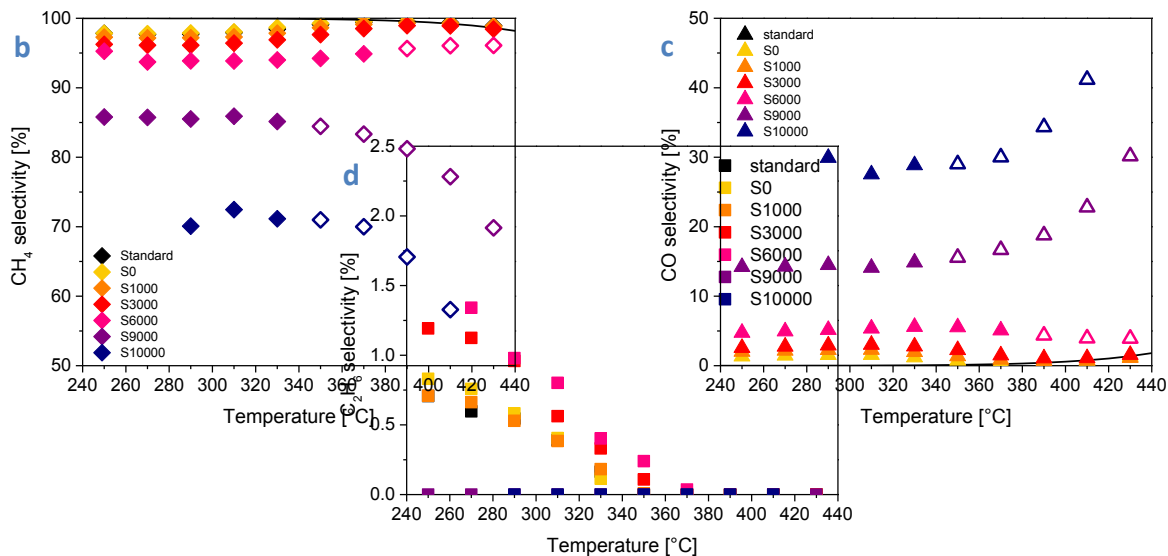
L'effetto dell'ossigeno è stato studiato anche *ex-situ*, esponendo il catalizzatore pre-ridotto (e passivato) all'aria e poi portandolo in condizioni di marcia. In questo caso è stato osservato come il catalizzatore, una volta riportato alle condizioni di marcia, garantisce le prestazioni attese per un catalizzatore appena ridotto. Ciò indica che il catalizzatore ridotto, passivato e poi esposto all'aria può essere efficacemente ri-ridotto dalla miscela reagente durante la marcia.

#### 4.2 Effetto della presenza di zolfo

In questo Milestone è stato studiato anche l'effetto comportato dalla presenza di zolfo sulla superficie catalitica. In questo caso l'effetto è stato studiato esclusivamente depositando *ex-situ* il catalizzatore pre-ridotto (5% Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mediante impregnazione con una soluzione acquosa di solfuro d'ammonio (22.5% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, Alfa Aesar 33286) diluita in etanolo. In questo modo è possibile conoscere a priori la quantità di zolfo presente sul catalizzatore ed escludere gradienti di concentrazione di zolfo all'interno del letto catalitico, come risulterebbe. Sono stati così preparati 6 campioni avvelenati con differenti tenori di zolfo, aventi un carico di zolfo in peso pari a 0 (indicato in seguito con S0), 1000 (S1000), 3000 (S3000), 6000 (S6000), 9000 (S9000) e 10000 ppm (S10000), corrispondenti a un rapporto molare S/Ru pari a 0, 6, 19, 38, 57 e 63%, rispettivamente. Il campione S0 è stato impregnato con una soluzione acqua-etanolo in assenza di zolfo, in modo da verificare che la seconda impregnazione non alterasse l'attività catalitica.

I catalizzatori così preparati sono stati trattati in situ a 350°C in ambiente inerte in modo da decomporre il precursore prima dell'immissione della miscela reagente. In seguito, i catalizzatori sono stati condizionati in miscela reagente alla temperatura di 350°C fino a raggiungere conversioni e selettività stabili. Una volta condizionati, l'attività di ogni catalizzatore è stata valutata nel range di temperatura 250-430°C (mantenendo costante ogni punto di temperatura per almeno 2h), per poi tornare alla temperatura di riferimento di 350°C in modo da poter evidenziare eventuali ulteriori fenomeni di disattivazione. I risultati di conversione di CO<sub>2</sub> e selettività del processo al variare del tenore di zolfo sono riportati in Figura 5a-d.





**Figura 5. Conversione di CO<sub>2</sub> (a), selettività a CH<sub>4</sub> (b), selettività a CO (c), selettività a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (d) in funzione della temperatura al variare del contenuto di zolfo. Condizioni sperimentali: P = 1 barg, GHSV = 50 NI/h/g<sub>cat</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3.9**

Dapprima è stato confrontato il catalizzatore impregnato con la soluzione acqua-etanolo in assenza di zolfo (S0) con il catalizzatore di riferimento, indicato in figura come “standard”. Confrontando le due tracce si nota come non vi siano differenze significative nelle due performance nè in termini di conversione nè in termini di selettività, a indicare che la procedura di impregnazione non altera significativamente le performance catalitiche.

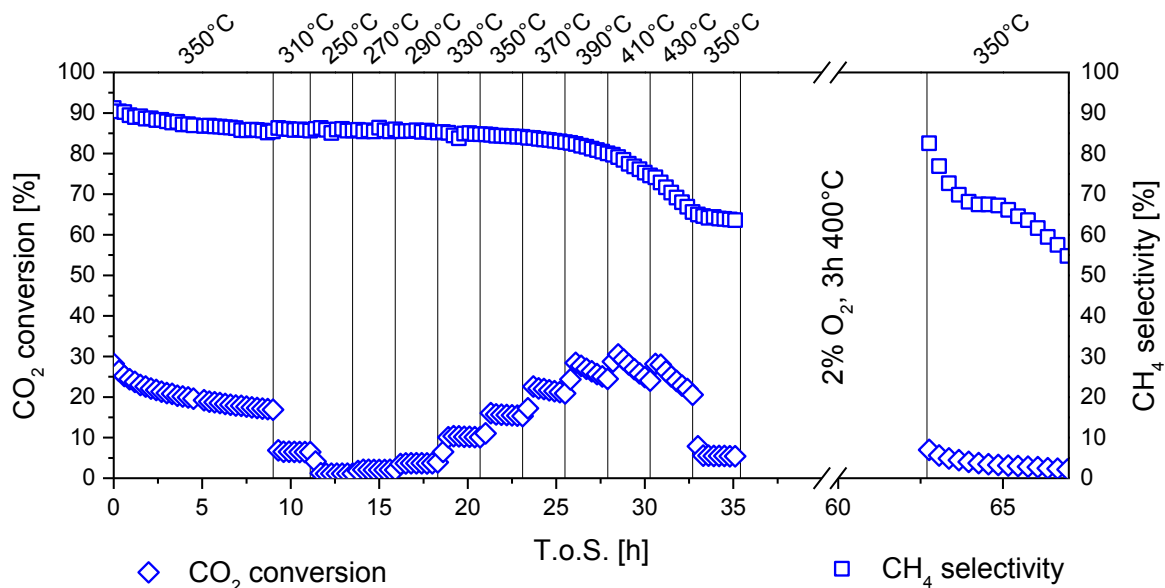
Al contrario, la presenza di zolfo determina in tutte le quantità investigate (S1000 – S 10000) un calo della reattività osservabile come decremento della conversione di CO<sub>2</sub> in tutto il range di temperatura investigato (Figura 5a). Il calo di attività è probabilmente da imputarsi ad una inibizione nell’assorbimento di H<sub>2</sub> dovuta alla presenza di solfuri fortemente legati alla superficie metallica.

Nel caso dei campioni contenenti zolfo, ad alcune temperature si è anche osservato un comportamento non stabile nelle prestazioni. In particolare in Figura 5 i simboli vuoti rappresentano punti non stazionari, in cui cioè si è verificata una perdita di performance in condizioni isoterme. Mentre fino a tenori di zolfo pari a 1000 ppm non sono stati riscontrati cali di prestazioni rilevanti una volta terminata la scalata di temperatura, per carichi di zolfo maggiori è stata osservata una disattivazione nel tempo a partire da temperature tanto minori quanto maggiore il carico di zolfo. Questo potrebbe essere dovuto ad un effetto di sintering delle particelle metalliche indotto dalla presenza dello zolfo sulla superficie catalitica.

Anche la selettività del processo risulta compromessa dalla presenza dello zolfo. Per tutti i tenori investigati si è osservato un calo nella selettività a metano (Figura 5b). Per tenori di zolfo inferiori a 3000 ppm questa si mantiene comunque al di sopra del 95%, mentre nel caso di tenori di zolfo superiori a 6000 ppm il calo di selettività assume proporzioni più rilevanti per attestarsi intorno al 70% nel caso del campione S10000. Il calo della selettività a metano risulta prevalentemente dettato dall’aumento della selettività a CO, che segue un trend praticamente speculare in funzione della temperatura (Figura 5c). La selettività a C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> sembra meno influenzata dal contenuto di zolfo (Figura 5d). Per tutti i campioni con contenuto di zolfo

minore o uguale a 6000 ppm la selettività a etano presenta il suo valore massimo a 250°C (intorno a 1%) per poi decrescere linearmente con la temperatura fino ad azzerarsi intorno ai 350°C. Al contrario, nel caso dei due campioni a più alto tenore di zolfo (S9000 e S10000) non è stata osservata la presenza di etano all'uscita del reattore.

Per verificare la reversibilità della perdita di attività catalitica osservata per alti tenori di zolfo ad alte temperature, il catalizzatore S9000 è stato sottoposto ad un trattamento ossidante (2% O<sub>2</sub>/He) a 400°C. Il tenore di ossigeno è stato mantenuto basso per evitare la formazione di solfati fortemente legati alla superficie del catalizzatore [4]. Dopo il trattamento ossidante, il catalizzatore è stato sottoposto alla consueta procedura di condizionamento a 350°C per verificare l'eventuale recupero di attività catalitica. La performance del catalizzatore prima e dopo il trattamento in ossigeno è riportata in Figura 6. Inizialmente si osserva un recupero quasi completo in selettività a metano, mentre la conversione non sembra migliorare in maniera rilevante. In seguito, tuttavia, le performance del catalizzatore peggiorano, fino ad attestarsi a valori inferiori a quelli osservati prima del trattamento ossidante.



**Figura 6. Conversione di CO<sub>2</sub> e selettività a CH<sub>4</sub> in funzione del T.o.S. al variare della temperatura ottenuti sul campione S9000 prima e dopo il trattamento ossidante. P = 1 barg, GHSV = 50 Ni/h/g<sub>cat</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3.9**

I dati di conversione di CO<sub>2</sub> raccolti in presenza di zolfo sono stati utilizzati per derivare un modello cinetico in grado di prevedere la perdita di attività del catalizzatore in funzione del contenuto di zolfo.

Il punto di partenza è stato fornito dalla legge cinetica di Lunde e Kester [3], già utilizzata per simulare i risultati ottenuti durante la coalimentazione dell'ossigeno. La legge cinetica è stata modificata aggiungendo un termine moltiplicatore della costante cinetica dipendente dal contenuto di zolfo (f(S)). L'ordine di reazione è stato mantenuto costante a quello ricavato in precedenza e pari a 0.13. I valori del fattore pre-esponenziale e dell'energia di attivazione (cioè il valore della costante cinetica) sono stati calcolati mediante regressione effettuata sui dati di conversione ottenuti per il campione S0 e in seguito mantenuti costanti (Tabella 2).

$$r_{\text{CO}_2} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R T}\right) f(S) \left( P_{\text{CO}_2}^n P_{\text{H}_2}^{4n} - \frac{P_{\text{CH}_4}^n P_{\text{H}_2\text{O}}^{2n}}{K_{\text{eq}}^n} \right)$$





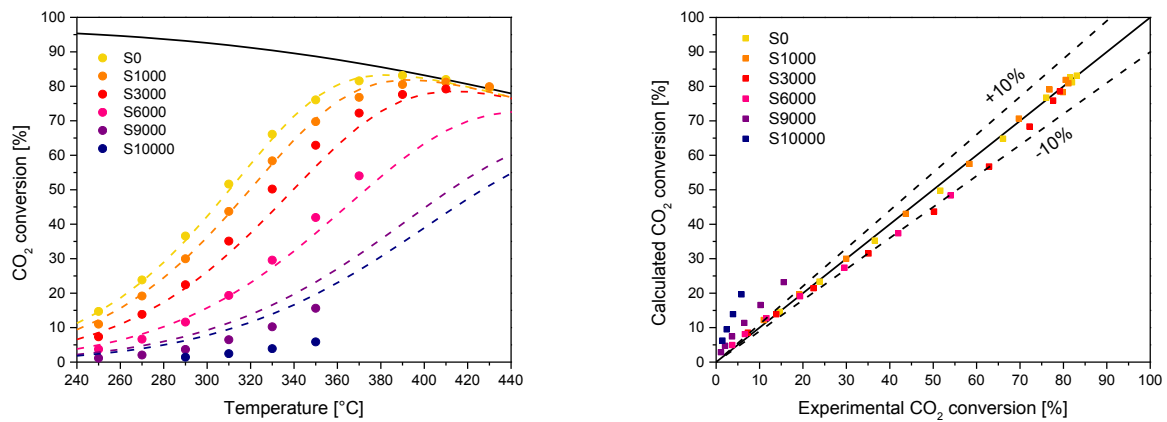
**Tabella 2. Parametri cinetici valutati per il campione S0**

	$\ln k_0$	Ea [kJ/mol]
<b>S0</b>	-9.1	60.8

In Tabella 3 sono riportate le quattro forme funzionali  $f(S)$  investigate, i valori ottenuti mediante regressione dei parametri adattivi in esse contenute e i corrispettivi errori relativi (RE). In questa tabella, S rappresenta il contenuto di zolfo sul catalizzatore espresso in  $\text{mg}_S/\text{Kg}_{\text{cat}}$ . In seguito, nelle figure 7-10 sono riportate le simulazioni effettuate e i rispettivi parity plot.

**Tabella 3. Forma funzionale, parametri adattivi stimati mediante regressione e errore relativo (RE) corrispondente.**

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
$f(S)$	$\exp(-\alpha S)$	$1/(1 + \alpha S)$	$(1 - \alpha S)$	$(1 - \alpha S)^\beta$
$\alpha$	$2.73 \cdot 10^{-4}$	$3.32 \cdot 10^{-4}$	$9.87 \cdot 10^{-5}$	$9.36 \cdot 10^{-5}$
$\beta$	-	-	-	1.198
RE	23 %	65 %	17 %	9 %



**Figura 7. Simulazione e parity plot ottenuti con il modello A**

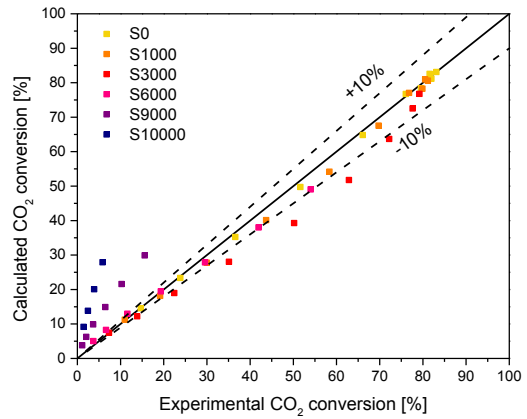
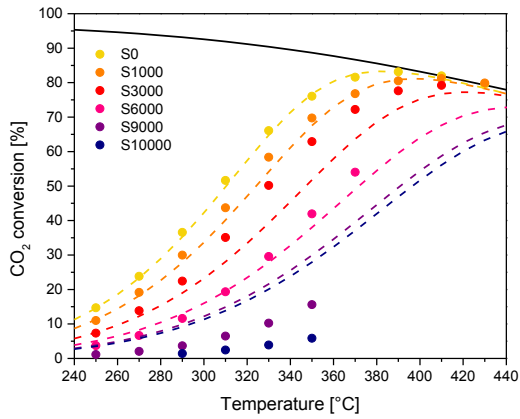


Figura 8. Simulazione e parity plot ottenuti con il modello B

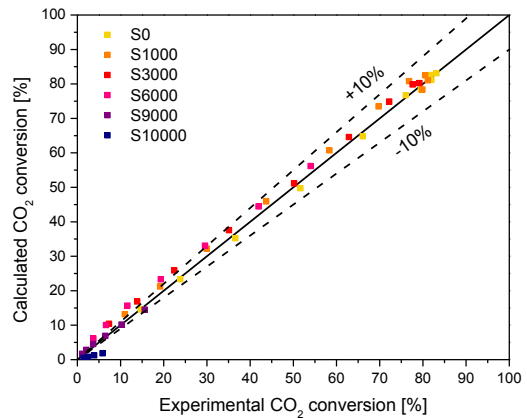
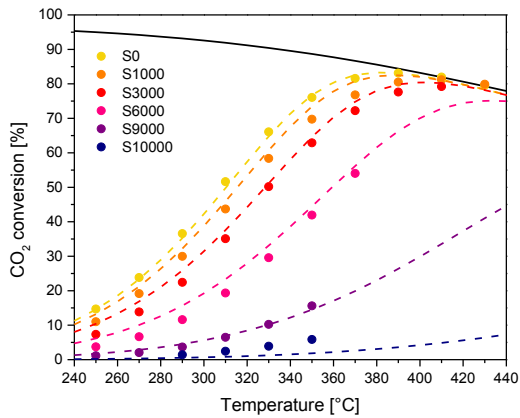


Figura 9. Simulazione e parity plot ottenuti con il modello C

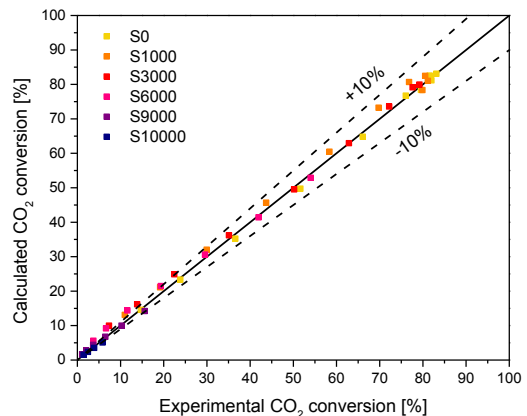
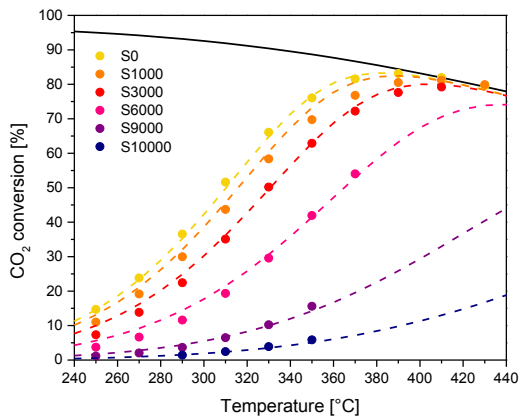


Figura 10. Simulazione e parity plot ottenuti con il modello D

Questi dati mostrano come i migliori risultati siano ottenuti nel caso delle forme funzionali (C) e (D). È necessario puntualizzare come il modello (D) permetta di ottenere un errore relativo al di sotto del 10%, ma al prezzo di un parametro adattivo addizionale ( $\beta$ ).

I dati sperimentali risultano ben predetti nel caso dei modelli (C) e (D), che contengono un più debole dipendenza dalla quantità di zolfo, mentre gli altri due modelli – che contengono una dipendenza più forte dal quantitativo di zolfo – sembrano incapaci di prevedere l'intero range di dati sperimentali, come indicato dai più alti errori relativi.

## 5 MILESTONE 3: Ottimizzazione del catalizzatore ai fini di una ulteriore intensificazione del processo

Con l'obiettivo di ottimizzare la formulazione del catalizzatore, massimizzandone la produttività per grammo, è stato studiato l'effetto del carico di fase attiva. A questo scopo sono stati preparati catalizzatori supportati su  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  aventi carico di fase attiva pari a 0.5 wt% e 5 wt%. L'attività di questi sistemi è stata confrontata in condizioni controllate dalla cinetica (ovvero lontani dell'equilibrio ed in assenza di limitazioni diffusive) al variare della temperatura. Dapprima, è stato selezionato un adeguato precursore metallico per l'impregnazione della fase attiva.

### 5.1 Effetto del precursore metallico

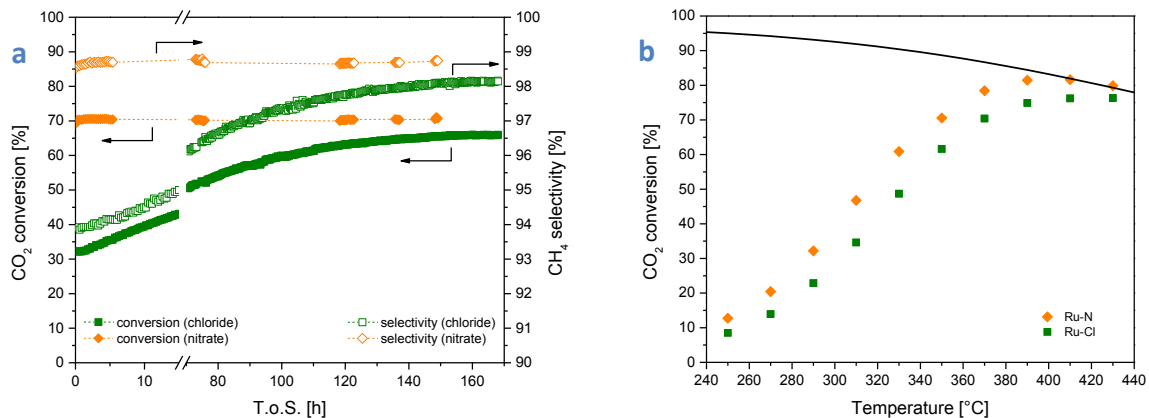
Per la scelta del precursore metallico sono stati preparati e testati catalizzatori aventi lo 0.5 % in peso di rutenio partendo da un precursore clorurato ( $\text{RuCl}_3$ , 39% Johnson Matthey) e un precursore nitrato ( $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ , 1.4% Alfa Aesar). Questi sono stati depositati sul supporto di allumina (Sasol Puralox,  $S_{\text{BET}} = 199 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_{\text{poroso}} = 0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $d_{\text{poro}} = 10.2 \text{ nm}$ ) mediante impregnazione, utilizzando un eccesso di soluzione del 50% rispetto al bagnamento incipiente. I campioni così preparati sono stati essiccati in aria a  $120^\circ\text{C}$  per 3 h.

Analisi TEM effettuate sui campioni in seguito alla procedura di riduzione hanno dimostrato che nelle condizioni di interesse la dispersione della fase metallica non varia significativamente al variare del precursore utilizzato; in entrambi i casi infatti le particelle di Ru metallico hanno diametri poco inferiori al nanometro (0.92 nm per il precursore nitrato e 0.96 nm nel caso del precursore cloruro).

L'attività catalitica dei campioni preparati a partire da entrambi i precursori metallici aventi lo 0.5% in peso è stata confrontata. Le performance di conversione di  $\text{CO}_2$  e selettività a  $\text{CH}_4$  in fase di condizionamento sono riportate in Figura 11a per entrambi i campioni. Il campione preparato da precursore cloruro (Ru-Cl) ha richiesto un lungo periodo di condizionamento ( $> 150 \text{ h}$ ) per raggiungere attività stabile, dovuto probabilmente alla lenta eliminazione degli ioni Cl- dalla superficie del catalizzatore operata dall'acqua prodotta dalla reazione[5]. A supporto di questa ipotesi, il pH dell'acqua condensata a valle del reattore è stato monitorato durante la fase di condizionamento: una forte acidità ( $\text{pH} \sim 1$ ) è stata riscontrata durante le primissime ore per poi crescere gradualmente fino a raggiungere valori neutri dopo 150 h, in corrispondenza del raggiungimento di una attività catalitica stazionaria.

Per contro, il catalizzatore preparato a partire dal precursore nitrato (Ru-N) ha raggiunto valori stazionari di conversione di  $\text{CO}_2$  e selettività a  $\text{CH}_4$  sin dalle prime ore di utilizzo. La stabilità del sistema catalitico è stata verificata dopo più di 100 h *on stream* e non sono state osservati cali di prestazioni. In questo caso l'acqua condensata a valle del reattore si è sempre mantenuta su valori neutri.

Le prestazioni dei sistemi catalitici a stazionario in funzione della temperatura vengono confrontate in figura 11b in termini di conversione di  $\text{CO}_2$ . Come si osserva, il catalizzatore preparato da nitrato rimane leggermente più attivo rispetto al precursore cloruro. Poiché la dispersione dei sistemi catalitici è del tutto confrontabile, questo comportamento è probabilmente da attribuire alla presenza di cloruri "resistenti" sulla superficie del catalizzatore preparato a partire da  $\text{RuCl}_3$ . La presenza di cloruri agisce infatti da veleno per il catalizzatore, diminuendo la sua capacità di assorbimento dei reagenti.

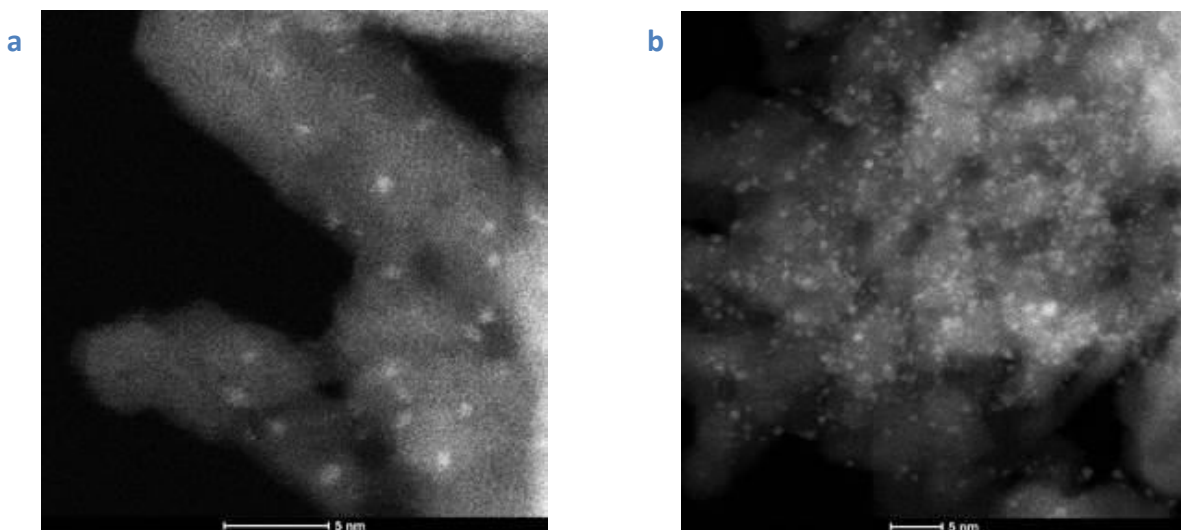


**Figura 11. Prestazione catalitiche dei catalizzatori 0.5 wt% preparati da precursore nitrato e cloruro. a) conversione e selettività durante il condizionamento a 350°C; b) Conversione di CO<sub>2</sub> in funzione della temperatura. Condizioni sperimentali: P = 1 barg, GHSV = 5 NI/h/g<sub>cat</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3.9**

Alla luce di questi risultati, come precursore della fase metallica è stato scelto il (Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Utilizzando questo precursore è stato quindi investigato l'effetto del carico di fase attiva.

## 5.2 Effetto del carico di fase attiva

Utilizzando il precursore nitrato, è stato preparato un catalizzatore avente carico di Ru pari al 5 wt% utilizzando il medesimo supporto di  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e la medesima procedura impiegata nel caso dei catalizzatori a più basso carico. Il campione così preparato è stato caratterizzato e la sua attività catalitica è stata verificata e confrontata con quella del campione allo 0.5 wt% preparato a partire dallo stesso precursore. Per valutare l'effetto dell'aumento del carico catalitico sulla dispersione della fase metallica, il campione avente carico pari al 5 wt% in peso – dopo essere stato ridotto secondo la procedura esposta nel paragrafo 2.4 – è stato sottoposto ad analisi sTEM. Un'immagine del catalizzatore al 5 wt% di fase attiva è riportata in figura 12b. In figura 12a viene riportata un'immagine del catalizzatore avente carico di Ru pari a 0.5 wt% per confronto.



**Figura 12. Immagini sTEM dei catalizzatori Ru/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparati a partire dal precursore nitrato. a) Ru 0.5 wt%; b) Ru 5 wt%**

Dalla Figura 12 si osserva come la dispersione della fase metallica non risulti essere significativamente influenzata dall'aumento del carico di fase attiva di un ordine di grandezza. Infatti, il diametro del cristallita metallico medio è in entrambi i casi di circa 1 nm.

I due campioni sono stati confrontati anche in termini di prestazioni catalitiche. Il confronto è stato condotto mantenendo costante la velocità spaziale per grammo di fase attiva (ovvero per grammo di rutenio, e pari a 1000 NI/h/g<sub>Ru</sub>). I risultati in termine di conversione e selettività del processo in queste condizioni sono riportati in Figura 13.

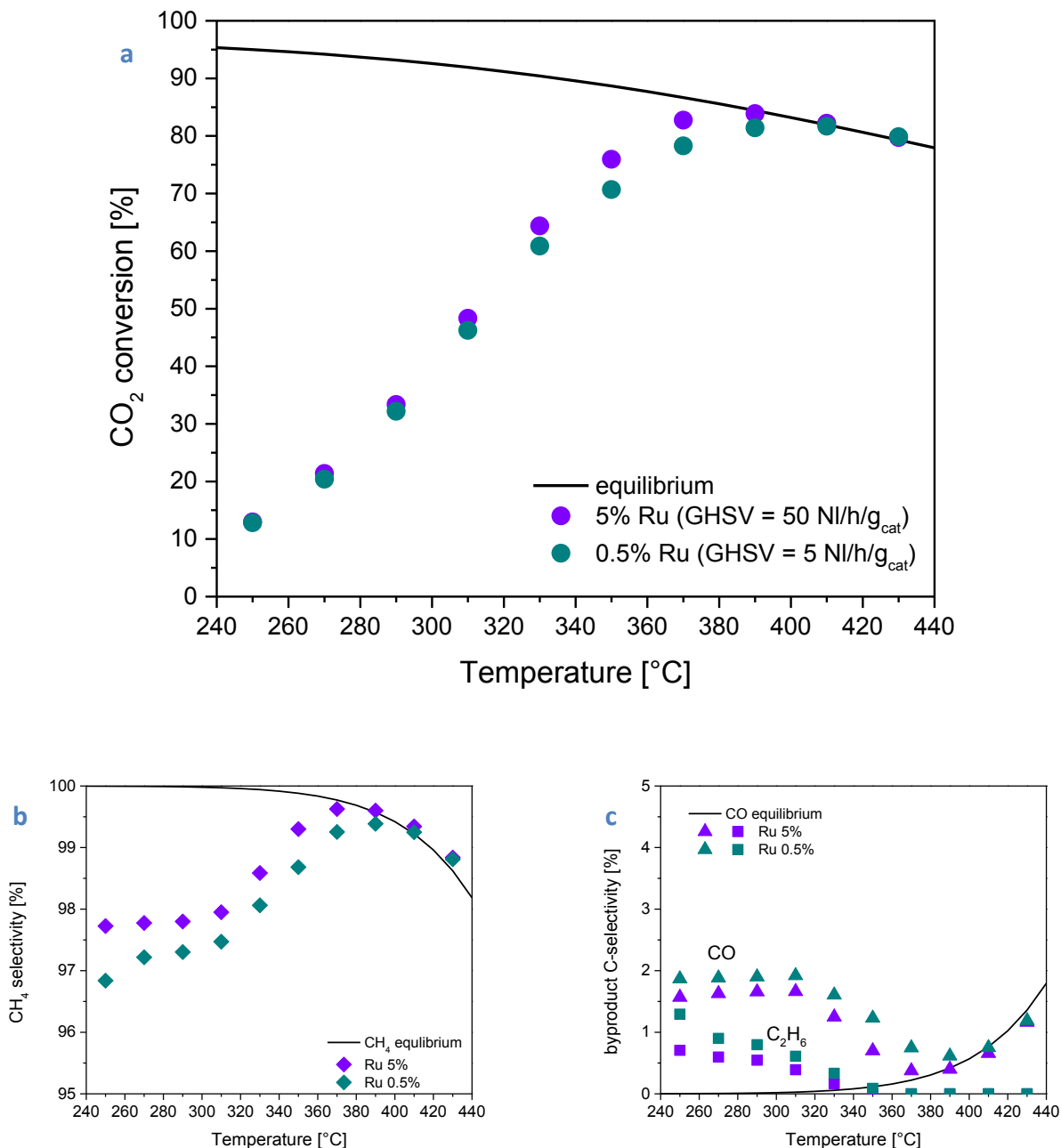


Figura 13. Conversione di CO<sub>2</sub> (a) selettività a CH<sub>4</sub> (b) e a CO e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (c) in funzione della temperatura al variare del carico di fase attiva. Condizioni sperimentali: P = 1 barg, GHSV = 1000 NI/h/g<sub>Ru</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3.9

L'attività catalitica specifica (per grammo di rutenio) si è mantenuta molto simile sia in termini di conversione che di selettività del processo (Figura 13). Questa evidenza conferma quanto già osservato dalle analisi TEM, e cioè che la dispersione della fase metallica sui due sistemi analizzati sia del tutto confrontabile.

I risultati ottenuti dimostrano che, nelle condizioni sperimentali investigate, l'aumento di carico metallico nel caso di catalizzatori Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non risulta penalizzato da una perdita di dispersione della fase attiva, anche incrementando il carico metallico di un ordine di grandezza.

### 5.3 Valutazione delle limitazioni diffusive intraporose

La valutazione delle limitazioni diffusive intraporose durante la reazione di metanazione di CO<sub>2</sub> su catalizzatori 0.5 wt% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è stata effettuata nel corso della precedente annualità. Lavorando in presenza di correnti concentrate di H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e ad alte conversioni, con una velocità spaziale di 5 NI/h/g<sub>cat</sub> non si erano riscontrate limitazioni diffusive rilevanti fino ad una lunghezza caratteristica di diffusione pari a 383 μm (pari al rapporto volume su superficie del pellet catalitico, che nel caso di pellet sferici corrisponde ad un sesto del diametro).

Catalizzatori più attivi potrebbero comportare criticità maggiori in questi termini. Infatti, maggiore è la velocità di reazione (moli di CO<sub>2</sub> convertite nell'unità di tempo per unità di peso del catalizzatore), più facile è che i fenomeni diffusivi intraporosi diventino controllanti, perché più lenti degli stadi chimici.

Per valutare gli effetti della lunghezza caratteristica di diffusione sulla velocità di conversione di CO<sub>2</sub> sono stati preparati catalizzatori più attivi di un ordine di grandezza (aventi carico di Ru pari a 5 wt%) impiegando supporti sferici di γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> di varia granulometria (Sasol Puralox, 100, 800 e 2300 μm di diametro). I tre supporti sono dapprima stati analizzati mediante assorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub> a 77 K secondo il metodo BET per valutarne le proprietà morfologiche. I risultati sono riportati in Tabella 4. Non sono state evidenziate differenze significative tra le tre differenti granulometrie di allumina.

**Tabella 4. Proprietà morfologiche dei supporti di γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizzati.**

	$S_{\text{BET}} [\text{m}^2\text{g}^{-1}]$	$V_{\text{pore}} [\text{cm}^3\text{g}^{-1}]$	$d_{\text{pore avg.}} [\text{nm}]$
<b>100 μm</b>	191	0.49	10.2
<b>800 μm</b>	171	0.47	10.9
<b>2300 μm</b>	194	0.49	10.1

I tre supporti sono stati quindi impregnati con una soluzione di Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in modo da ottenere un carico di fase attiva pari al 5% in peso. Il carico effettivo di rutenio e la sua distribuzione lungo la coordinata radiale è stato verificato mediante SEM/EDX e ha confermato il quantitativo atteso e una distribuzione omogenea all'interno dei singoli pellet.

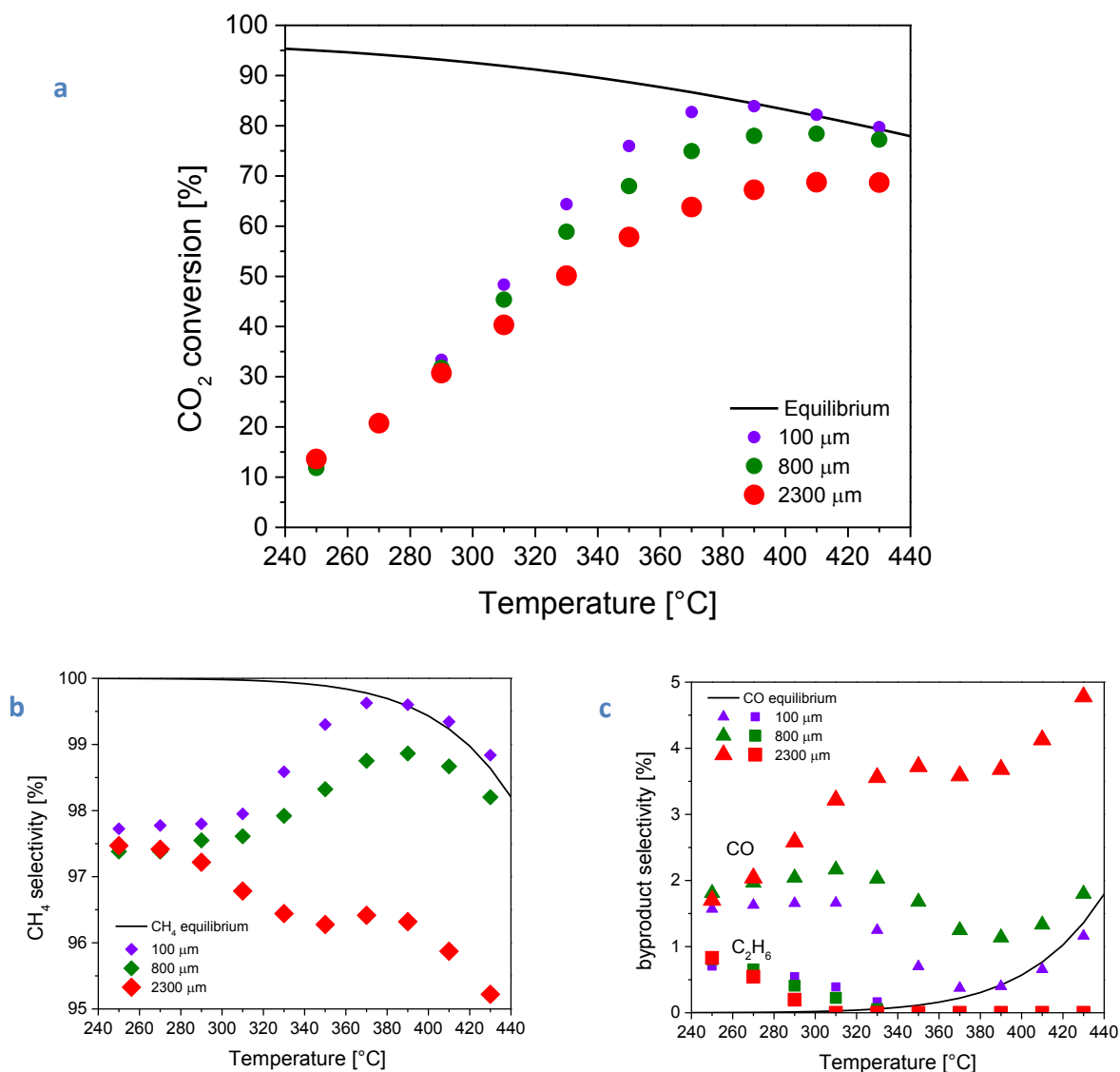
Inizialmente le attività dei tre batch di catalizzatore sono state confrontate operando in regime cinetico (ovvero lontani dell'equilibrio termodinamico ed in assenza di limitazioni diffusive). Per fare questo, i batch preparati su supporti da 800 e 2300 μm sono stati macinati e setacciati fino ad ottenere una granulometria compresa tra 75 e 106 μm. I test condotti al variare della temperatura in controllo cinetico non hanno evidenziato alcuna differenza in termini di conversione o selettività tra i tre batch. Questo indica che a livello di cinetica chimica non vi sono differenze tra i tre batch di catalizzatore.

In seguito, i tre campioni sono stati testati sotto forma di pellet, in modo da valutare l'eventuale influenza della granulometria del catalizzatore sulle prestazioni catalitiche durante la metanazione di CO<sub>2</sub>. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 14a-c.

Osservando l'andamento dei punti di conversione in funzione della temperatura (Figura 14a) si nota come a bassa temperatura i tre set di dati siano sovrapposti e progressivamente divergono all'aumentare della

temperatura. Questo calo di conversione ad alte temperature in presenza di pellet di grandi dimensioni evidenzia come in presenza di uno stadio cinetico molto veloce, siano i fenomeni di trasporto di materia intraporosi a divenire limitanti, abbassando di conseguenza l'efficienza del catalizzatore.

Anche la selettività risente del cambiamento di granulometria del catalizzatore. In particolare, la selettività a metano decresce all'aumentare delle dimensioni del pellet (pur mantenendosi al di sopra del 95% in tutto il range di temperature) a causa dell'aumento speculare nella selettività a CO. Nel caso del pellet da 2300  $\mu\text{m}$ , la crescita esponenziale della selettività a CO al di sopra dei 390°C sembra seguire lo stesso andamento predetto dall'equilibrio termodinamico, pur attestandosi su valori maggiori.



**Figura 14. Conversione di CO<sub>2</sub> (a) selettività a CH<sub>4</sub> (b) e a CO e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (c) in presenza di 5 wt% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al variare della granulometria dei pellet catalitici. Condizioni sperimentali: P = 1 barg, GHSV = 50 NI/h/g<sub>cat</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3.9**

Questo potrebbe essere giustificato dalla presenza di gradienti di temperatura lungo la coordinata radiale di pellet di grandi dimensioni. Infatti in questo caso, un aumento di temperatura interno al pellet dovuto all'esotermicità della reazione potrebbe di fatto portare il sistema nelle condizioni di equilibrio. Assumendo infatti che il punto sperimentale ottenuto per una temperatura del letto catalitico di 430°C si trovi lungo la



curva dell'equilibrio termodinamico e calcolando a ritroso la temperatura corrispondente, si ottiene un valore di circa 500°C, maggiore di 70°C rispetto al valore misurato al centro del letto catalitico.

La formazione di etano dovuta a reazioni di crescita della catena carboniosa è maggiore alle basse temperature, in quanto un aumento della temperatura favorisce ulteriormente le reazioni di idrogenazione. Osservando i trend della selettività ad etano (Figura 14c) si osserva come per tutte e tre le granulometrie la decrescita in funzione della temperatura sia lineare. Tuttavia, la decrescita è tanto più rapida quanto maggiori le dimensioni del pellet. Questo sembra supportare l'ipotesi di un mancato smaltimento del calore di reazione nel caso di pellet di grandi dimensioni

Questi risultati evidenziano la presenza di limitazioni diffusive interne rilevanti già per sistemi con lunghezza caratteristica di diffusione pari a 133  $\mu\text{m}$ , pari a 1/6 di 800  $\mu\text{m}$  (Figura 14). Tale informazione risulta di grande rilevanza per la corretta operazione di reattori di tipo impaccato (inclusi i reattori strutturati di cui alla precedente Milestone 1), in cui la dimensione del pellet catalitico è il risultato del compromesso tra perdite di carico e attività catalitica. Analogo discorso vale nell'ottica di utilizzare sistemi catalitici strutturati di tipo washcoated, ove la lunghezza caratteristica di diffusione è pari allo spessore dello strato di washcoat. Quanto osservato sperimentalmente indica che è necessario limitare lo spessore dello strato di washcoat al di sotto dei 133  $\mu\text{m}$ .

## 6 MILESTONE 4: Valutazioni preliminari sul design di reattori multitubolari per la reazione di metanazione

Una reazione fortemente esotermica come la metanazione di CO<sub>2</sub> richiede reattori in grado di smaltire grandi quantità di calore. Tra questi, i reattori multitubolari a letto fisso, refrigerati esternamente, sono un buon compromesso tra semplicità costruttiva, semplicità d'uso, costi di realizzazione e performance di scambio termico.

Assegnata la portata e la composizione da trattare, i 3 parametri chiave per il dimensionamento di reattori multitubolari sono la lunghezza dei tubi, il loro diametro e il loro numero. Questi tre parametri controllano infatti la velocità della miscela reagente nei tubi. Questa, insieme al diametro ottimale dei pellet catalitici e alla presenza di eventuali inserti strutturati, determina l'efficacia dei fenomeni di scambio termico.

In linea teorica lunghezza, diametro e numero dei tubi possono essere scelti a piacere. Esistono tuttavia delle limitazioni legate alla "trasportabilità" del reattore, dei vincoli meccanici costruttivi, e delle dimensioni standard che aiutano a contenere i costi del reattore.

Le valutazioni preliminari fatte in questa annualità hanno consentito di definire come una buona scelta per il diametro dei tubi sia 1 pollice. Questa misura ha il pregio di essere uno standard, e di non essere particolarmente "demanding" in termini di scambio termico radiale. La lunghezza dei tubi andrebbe invece contenuta al di sotto dei 6 metri, altra misura "standard", che consente di limitare il costo del reattore. Considerando peraltro che i pellet catalitici non potranno essere troppo grossi per non incorrere in limitazioni diffusive intraparticellari, specialmente nel caso in cui si vogliano adottare catalizzatori 5% wt. Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sarà necessario ricorrere a lunghezze dei tubi inferiori a 6 metri, così da ridurre le perdite di carico nel reattore. Qualora i tubi siano riempiti di solo catalizzatore, la lunghezza ideale sarà di alcuni metri, così da garantire velocità lineari del gas sufficienti a sostenere lo scambio termico convettivo entro i tubi. Qualora invece i tubi siano pre-caricati con substrati conduttivi termicamente connessi, sarà la conduzione all'interno della matrice conduttiva a controllare lo smaltimento del calore, e dunque gli stessi potranno essere più corti e caricati con granuli catalitici più sottili. Quest'ultimo aspetto, peraltro, è necessario per garantire un buon riempimento della matrice conduttiva da parte dei pellet di catalizzatore.

Lato mantello, l'acqua bollente in pressione è certamente il refrigerante ideale. Essa ha il pregio di garantire elevati coefficienti liminari di scambio all'esterno del tubo, e quindi di non andare a peggiorare le performance di scambio termico del reattore. Inoltre, l'utilizzo di acqua bollente consente di movimentare il fluido refrigerante per circolazione naturale, senza l'utilizzo di pompe di rilancio: questo ottimizza il processo dal punto di vista energetico e lo semplifica dal punto di vista operativo.

I risultati ottenuti hanno dunque dimostrato come la tecnologia in via di sviluppo sia estremamente flessibile, essendo in grado di garantire una taglia di reattore variabile in un ampio range, secondo le esigenze.

## 7 Riferimenti bibliografici

1. Rönsch S, Schneider J, Matthischke S, et al (2016) Review on methanation - From fundamentals to current projects. *Fuel* 166:276–296 . doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.111
2. Falbo L, Martinelli M, Visconti CG, et al (2018) Kinetics of CO<sub>2</sub> methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications. *Appl Catal B Environ* 225:354–363 . doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.066
3. Lunde PJ, Kester FL (1974) Carbon Dioxide Methanation on a Ruthenium Catalyst. *Ind Eng Chem Process Des Dev* 13:27–33 . doi: 10.1021/i260049a005
4. König CFJ, Schildhauer TJ, Nachttegaal M (2013) Methane synthesis and sulfur removal over a Ru catalyst probed in situ with high sensitivity X-ray absorption spectroscopy. *J Catal* 305:92–100 . doi: 10.1016/j.jcat.2013.05.002
5. Garbarino G, Bellotti D, Riani P, et al (2015) Methanation of carbon dioxide on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability. *Int J Hydrogen Energy* 40:9171–9182 . doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.059