



Ricerca di Sistema elettrico

SPERIMENTAZIONE DI SISTEMI CATALITICI INNOVATIVI PER LA METANAZIONE IN IMPIANTI P2G

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



POLITECNICO
MILANO 1863

Laboratory
of Catalysis and
Catalytic Processes **LCCP**

SPERIMENTAZIONE DI SISTEMI CATALITICI INNOVATIVI PER LA METANAZIONE IN IMPIANTI P2G

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

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Progetto: Tema 1.2 – Sistemi di accumulo, compresi power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: “Power to Gas” (P2G)

Linea di attività: Power-to-Gas: sperimentazione di sistemi catalitici innovativi di metanazione

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA

Responsabile del Work package: Eugenio Giacomazzi, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione “Power-To-Gas: sperimentazione e modellazione di sistemi catalitici innovativi di metanazione”

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Claudia Bassano

Responsabile scientifico Co-beneficiario (POLITECNICO di MILANO): Proff. Luca Lietti – Carlo Giorgio Visconti

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1 MODELLAZIONE TERMODINAMICA.....	5
2.2 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI CATALITICI	6
2.3 PROVE DI REATTIVITÀ CATALITICA: SET-UP E PROCEDURE SPERIMENTALI	6
3 TASK 1: ANALISI DELLA CONFIGURAZIONE OTTIMALE DI UN PROCESSO DI METANAZIONE ONCE-THROUGH IN GRADO DI PRODURRE METANO CON SPECIFICHE DI RETE	9
3.1 SINGOLO STADIO	9
3.2 DOPPIO STADIO	11
4 TASK 2: TESTING DI SISTEMI CATALITICI INNOVATIVI AD ALTE PRESTAZIONI.....	15
4.1 CATALIZZATORI A BASE DI RU	15
4.2 CATALIZZATORI A BASE DI NI	17
5 CONCLUSIONI.....	23
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	24

Sommario

Il presente report tecnico si riferisce alle attività svolte dal Politecnico di Milano nell'ambito del Piano Triennale di Realizzazione 2019- 2021, Obiettivo "Tecnologie", all'interno dell'accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano.

I temi sviluppati nell'ambito del suddetto accordo riguardano lo studio sia sperimentale che modellistico di sistemi e processi catalitici innovativi per la produzione di metano tramite il processo di idrogenazione dell'anidride carbonica implementati nella tecnologia Power To Gas. In particolare le attività svolte al Politecnico di Milano e discusse nel presente report si riferiscono al Task 1 ("Analisi della configurazione ottimale di un processo di metanazione once-through in grado di produrre metano con specifiche di rete") e Task 2 ("Testing di sistemi catalitici innovativi ad alte prestazioni") dell'allegato tecnico dell'accordo di collaborazione del Work package "WP3 - Power to gas", linea di attività LA8 del progetto "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti".

In tale ambito l'attenzione si è dapprima rivolta ad uno studio termodinamico e sperimentale avente lo scopo di valutare la configurazione di processo più efficiente per ottenere una corrente di metano compatibile con l'immissione in rete ($H_2 < 1\%$, $CO_2 < 2.5\%$, $CO < 0.1\%$ vol/vol su base secca) sfruttando la metanazione di correnti concentrate di CO_2 (**Task1**). Lo screening ha interessato tre configurazioni di processo: singolo stadio, due stadi in serie, due stadi in serie con rimozione intermedia di H_2O . Utilizzare quest'ultima configurazione e operando il primo stadio a una temperatura maggiore del secondo, garantisce vantaggi sia a livello termodinamico che cinetico, permettendo il raggiungimento della specifica di rete in condizioni industrialmente accessibili. In una seconda fase, si è proceduto ad uno studio fondamentale di materiali catalitici operanti a bassa temperatura (a base di Ru) e operanti ad alta temperatura (a base di Ni) (**Task 2**). Nel caso dei catalizzatori al Ru, è stato ottimizzato il carico della fase attiva, sfruttando la structure-sensitivity della reazione di metanazione, arrivando ad un carico ottimale del 3-5% in peso. Per i catalizzatori a base di Ni sono stati valutati diversi metodi preparativi; in particolare catalizzatori co-precipitati a base di Ni-Al hanno mostrato le migliori performances, permettendo il raggiungimento di carichi di Ni molto elevati ($Ni > 50\%$ in peso) e mantenendo un'elevata stabilità e selettività.

1 Introduzione

Il presente report tecnico si riferisce alle attività svolte dal Politecnico di Milano nell'ambito del Piano Triennale di Realizzazione 2019- 2021, Obiettivo "Tecnologie", all'interno dell'accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano.

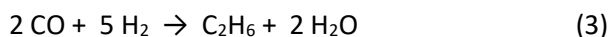
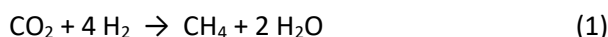
I temi sviluppati nell'ambito del suddetto accordo riguardano lo studio sia sperimentale che modellistico di sistemi e processi catalitici innovativi per la produzione di metano tramite il processo di idrogenazione dell'anidride carbonica implementati nella tecnologia Power To Gas. In particolare le attività svolte al Politecnico di Milano e discusse nel presente report si riferiscono al Task 1 ("Analisi della configurazione ottimale di un processo di metanazione once-through in grado di produrre metano con specifiche di rete") e Task 2 ("Testing di sistemi catalitici innovativi ad alte prestazioni") dell'allegato tecnico dell'accordo di collaborazione, che fanno riferimento al Work package "WP3 - Power to gas", linee di attività LA8 e del progetto "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti".

Più specificamente, come dettagliato nel seguito, il Task 1 ("Analisi della configurazione ottimale di un processo di metanazione once-through in grado di produrre metano con specifiche di rete") si pone come obiettivo una valutazione di processo a livello termodinamico e sperimentale, volta alla selezione di una configurazione di processo efficiente che sia in grado di arrivare a produrre metano compatibile con le specifiche di rete. Nel Task 2 ("Testing di sistemi catalitici innovativi ad alte prestazioni") vengono invece investigati aspetti prettamente catalitici, andando ad investigare sia sistemi a base di Ru che a base di Ni.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Modellazione termodinamica

Per la modellazione termodinamica del sistema, è stato utilizzato il software Aspen Plus V10. Nello specifico, il calcolo della composizione di equilibrio è stato effettuato utilizzando il pacchetto termodinamico Peng-Robinson e il tool "Gibbs reactor". Questo tool effettua il calcolo della composizione di equilibrio minimizzando l'energia libera di Gibbs e richiedendo come input le composizioni della corrente in ingresso, le specie chimiche di interesse e temperatura e pressione del sistema. Oltre alle specie presenti in alimentazione, assunta come miscela di H₂ e CO₂ puri in rapporti variabili, sono stati inseriti nel modello termodinamico CH₄, H₂O, CO e C₂H₆. Quindi, le seguenti reazioni permettono di descrivere la composizione del sistema all'equilibrio termodinamico: la reazione di Sabatier (eq. 1), la reazione di reverse-water gas shift (rWGS, eq. 2) e la formazione di etano a partire da CO (eq. 3)



Come specifica di processo sono state valutate le composizioni molari delle singole specie presenti nella corrente uscente su base secca, cioè rinormalizzate assumendo rimozione totale dell'acqua. Le concentrazioni così calcolate di CO₂, H₂ e CO sono poi state confrontate con le quantità limite previste dalla normativa UNI/TS 11537/2019 per l'immissione diretta di biogas in rete (**Tabella 1**)

Tabella 1. Valori massimi di CO₂, H₂ e CO per l'immissione di biogas in rete secondo la normativa UNI/TS 11537/2019

Specie	CO ₂	H ₂	CO
Valore soglia	2.5% vol/vol	1% vol/vol	1000 ppmv

2.2 Preparazione e caratterizzazione dei materiali catalitici

I catalizzatori a base di Ru sono stati preparati per impregnazione a partire da supporti preformati di $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ commerciali (Sasol Puralox) e da una soluzione commerciale di $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ in acido nitrico diluito (Alfa Aesar, Ru = 1.5%) secondo una procedura di impregnazione riportata in letteratura [1]. I catalizzatori sono stati essiccati per una notte a 120°C e conservati. Carichi superiori all'1% sono stati ottenuti mediante impregnazioni successive, inframezzate dalla procedura di essiccamento. Il precursore nitrato è stato decomposto direttamente in situ durante la procedura di attivazione del catalizzatore.

I catalizzatori a base di Ni sono stati preparati per impregnazione, co-precipitazione e deposizione-precipitazione (quest'ultimo sarà indicato nel testo in seguito come "precipitazione"). Come precursore della fase attiva è sempre stato usato del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ esaidrato (Sigma Aldrich). L'impregnazione è stata condotta a bagnamento incipiente su supporti preformati di $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ commerciali (Sasol Puralox). Anche in questo caso la possibilità di raggiungere alti carichi con una singola impregnazione è limitata dalla solubilità del sale; è possibile raggiungere carichi intorno al 5% per impregnazione. Carichi maggiori sono stati raggiunti per impregnazione successive, e ogni step di impregnazione è seguito da una procedura di ossidazione ad alta temperatura per decomporre il precursore nitrato (riscaldamento in aria statica a 450°C per 6h, riscaldando $5^\circ\text{C}/\text{min}$). I campioni co-precipitati sono stati preparati secondo una procedura preparativa riportata in letteratura [2], che prevede la co-precipitazione di una soluzione di $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (esaidrato, Sigma Aldrich) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (nonaidrato, Merck) e a temperatura ambiente in soluzione acquosa. Come soluzione precipitante è stata utilizzata una soluzione di NaOH (Merck) e Na_2CO_3 (Merck), dosata con un Titrino automatico (Metrohm) per mantenere il pH della soluzione costante e pari a 9. I campioni preparati per precipitazione sono stati preparati secondo la stessa procedura, ma inserendo l'alluminio necessario direttamente sotto forma di supporto preformato alla soluzione base.

I catalizzatori sono stati caratterizzati mediante BET, XRD, H_2 -TPR, chemisorbimenti di H_2 o CO . Area superficiale, volume poroso e diametro medio dei pori sono stati determinati mediante isoterme di adsorbimento/desorbimento di N_2 a 77K secondo la tecnica BET usando un Micromeritics Tristar 3000. Prima dell'analisi, ogni campione è stato evacuato a 120°C per 3h. I pattern di diffrazione a raggi X (XRD) sono stati registrati utilizzando un diffrattometro Panalytical Empirean, equipaggiato con una sorgente di radiazione $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.54058 \text{ \AA}$) con geometria Bragg-Brentano. La scansione è stata effettuata nel range 2θ di 10 - 70° . Test di H_2 -TPR sono stati effettuati utilizzando uno strumento Thermoquest TPDRO1100, equipaggiato con un detector a conducibilità termica (TCD). La quantità desiderata di catalizzatore è inserita in un reattore di quarzo e riscaldata in presenza di 5% H_2/Ar a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a 100°C . Lo stesso strumento è stato anche utilizzato per valutare la dispersione della fase attiva nei catalizzatori mediante chemisorbimenti a pulsii a temperatura ambiente di CO o H_2 dopo la rispettiva procedura di riduzione di ciascun catalizzatore e dopo una purga di 2 h in inerte alla temperatura di riduzione.

2.3 Prove di reattività catalitica: set-up e procedure sperimentali

Due differenti impianti sperimentali sono stati utilizzati per condurre i test catalitici. Una immagine di ciascun impianto utilizzato è riportata in Fig 1.

Entrambi gli impianti sono organizzati secondo una logica simile. Ogni impianto è dotato di tre linee alimentazione gas (H_2 , miscela H_2/CO_2 , e una terza linea per N_2 o O_2/He) disponibili alla pressione di 5 barg. Su ciascuna linea dell'impianto sono installati: un filtro meccanico (maglie del filtro pari a $7 \mu\text{m}$) 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.

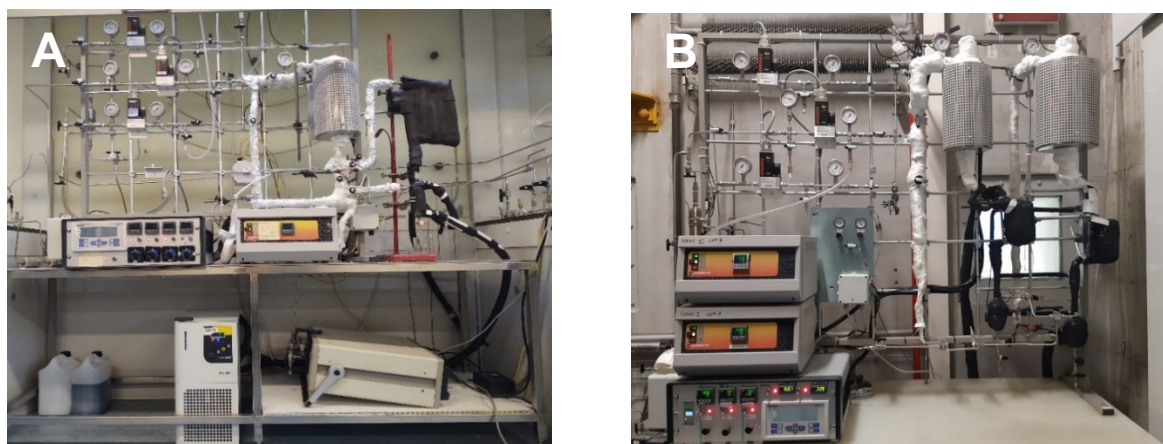


Figura 1. Immagini degli impianti sperimentali utilizzati per la sperimentazione qui riportata. A) impianto equipaggiato con 1 reattore a letto fisso e un microGC; B) impianto equipaggiato con due reattori a letto fisso in serie e un GC da banco (non mostrato in foto)

I gas una volta dosati vengono inviati alla zona di reazione, 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 130 °C. Il reattore a letto fisso 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 trascinalamenti e miscelezioni 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 ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) 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. 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). Ciascun forno è collegato ad un computer 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 130°C attraverso calze riscaldanti per impedire la condensazione del vapore acqueo formatosi in reazione.

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, e la raccolta dell'acqua condensata avviene in un successivo serbatoio incamiciato. Per il raffreddamento dello scambiatore e del serbatoio viene utilizzata una miscela di glicole etilenico e acqua mantenuta a 1°C tramite un criostato Microcool MC 350, Lauda.

Mentre fino a questo punto i due impianti utilizzati risultano essere completamente analoghi, da questo momento in poi si evidenziano alcune differenze. Nel caso dell'impianto riportato in Fig 1A, il gas secco uscente dalla zona di condensa viene analizzato utilizzando un micro-gas cromatografo (μ GC) Agilent 490 equipaggiato con due moduli (colonna capillare a setacci molecolari in carrier Ar o He, detector TCD; colonna capillare PoraplotQ in carrier He, detector TCD), avente tempo di analisi pari a 3 minuti. Nel caso dell'impianto riportato in Fig 1B, il gas uscente dalla zona di condensazione può essere inviato all'analisi online o inviato ad un secondo reattore in serie seguito da un'ulteriore zona di condensazione, del tutto identici alla precedente. All'occorrenza, è prevista la possibilità di bypassare zona di condensazione a valle del primo reattore, inviando tutti gli effluenti del primo reattore al secondo. Nel caso dell'impianto riportato in Fig. 1B, l'analisi online viene effettuata con un GC da banco Agilent HP 6890 (non mostrato in Fig 1B), equipaggiato con due colonne capillari wide-bore (colonna a setacci molecolari in carrier He; colonna PoraplotQ in carrier He), ciascuna collegata ad un detector TCD, avente un tempo di analisi pari a 18 minuti. Le analisi vengono effettuate in continuo utilizzando un sistema di valvole campionatrici ed un controllore logico programmabile (PLC).

In entrambi i casi 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.

I catalizzatori sono stati attivati mediante riduzione in modo da consentire la formazione della fase metallica, cataliticamente attiva. L'attivazione dei catalizzatori a base di Ru 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. La riduzione dei catalizzatori a base di Ni è stata effettuata in maniera analoga ma alla temperatura di 450°C. In entrambi i casi, l'attivazione viene condotta ad una velocità spaziale pari a 18 L(STP)/h/g_{cat} e a pressione atmosferica. 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 il catalizzatore viene sottoposto a una purga in flusso di N₂ prima dell'immissione della miscela reagente. Successivamente, viene impostata una scalata di temperatura di 1°C/min fino alla temperatura di 350°C. 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, prima che le condizioni operative vengano modificate secondo il test di interesse. Terminato il test, la temperatura del letto catalitico viene riportata a 250°C. A questa temperatura la miscela reagente viene sostituita da una corrente inerte di N₂ e successivamente il set point del forno viene abbassato alla temperatura ambiente. Una volta raggiunta, il catalizzatore viene esposto ad una corrente di 2% O₂/He vol/vol in modo da ossidare in maniera controllata e riproducibile le particelle metalliche (procedura di passivazione).

3 Task 1: Analisi della configurazione ottimale di un processo di metanazione once-through in grado di produrre metano con specifiche di rete

3.1 Singolo stadio

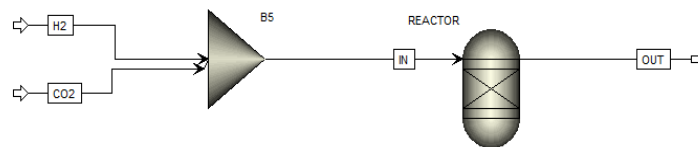


Figura 2. Schema della configurazione di processo a singolo stadio modellata in Aspen. Le correnti di H₂ e CO₂ vengono miscelate in un mixer e inviate a un reattore di Gibbs.

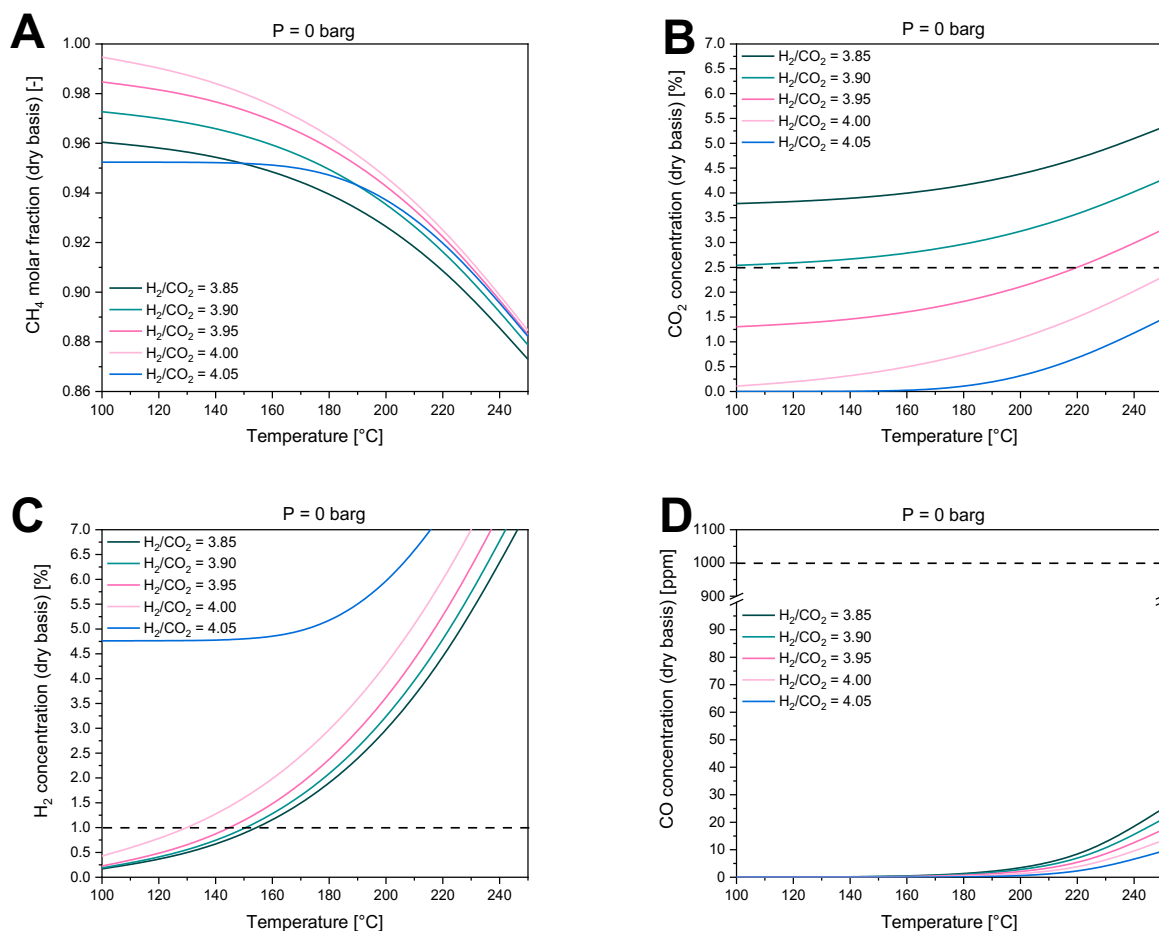


Figura 3. Andamenti delle composizioni su base secca di CH₄ (A), CO₂ (B), H₂ (C) e CO (D) in condizioni di equilibrio a pressione atmosferica e al variare della temperatura di lavoro e del rapporto molare H₂/CO₂ in ingresso. La linea tratteggiata indica il valore soglia riportato in Tabella 1 per ciascuna specie.

Inizialmente si è considerata una configurazione di processo operante con un singolo stadio (Fig. 2) nelle seguenti condizioni: $T = 100\text{-}250^\circ\text{C}$, $P = 0\text{-}15$ barg, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3.85\text{-}4.05$ mol/mol. I risultati in termini di concentrazioni all'equilibrio di CH_4 , CO_2 , H_2 e CO (su base secca) a pressione atmosferica sono riportati in Fig. 3A-D. Osservando la Fig 3A, si osserva come la concentrazione di metano in uscita venga massimizzata lavorando a basse temperature e con un rapporto molare H_2/CO_2 pari al valore stechiometrico di 4. L'andamento della CO_2 uscente, riportato in Fig 3B, segnala come il valore soglia non ponga particolari limiti lavorando a rapporto stechiometrico (o superiore), in quanto la concentrazione della CO_2 uscente nelle condizioni investigate risulta sempre al di sotto del 2.5%. Al contrario, questo valore può diventare limitante andando a lavorare con rapporti molari H_2/CO_2 inferiori a 3.9, condizioni in cui la quantità di CO_2 non reagita nella corrente uscente risulta rilevante. L'idrogeno (Fig 3C) risulta essere di gran lunga il componente per cui il limite sull'immissione in rete risulta più stringente: anche nelle condizioni investigate più favorevoli al consumo di idrogeno (cioè bassi rapporti molari H_2/CO_2) per raggiungere la specifica dell'1% sarebbe necessario raggiungere l'equilibrio termodinamico a temperature inferiori ai 160°C . Dalla Fig 3C emerge anche chiaramente che lavorare con rapporti molari sovrastechiometrici non sia una via percorribile a causa dell'elevata concentrazione di H_2 non reagito nella corrente uscente. Il CO formato dalla reazione di rWGS a livello termodinamico non pone nessuna limitazione sulla qualità della corrente di metano prodotto: nel range di condizioni investigato il CO si mantiene sotto al valore soglia di quasi due ordini di grandezza (Fig 3D). L'etano (non mostrato) non pone particolari problemi a livello termodinamico, rimanendo intorno al ppm in tutto il campo di condizioni investigato.

Poiché è l' H_2 residuo a porre il limite più stringente all'immissione in rete della corrente di metano uscente, la quantità residua di H_2 è stata investigata alle pressioni di 6 e 15 barg. I risultati sono riportati in Fig 4A e 4B, rispettivamente. La pressione ha un effetto benefico sulla conversione dei reagenti: per non eccedere 1% vol di concentrazione di H_2 in uscita avendo in ingresso una corrente stechiometrica di H_2/CO_2 , è necessario lavorare al di sotto dei 130°C a pressione ambiente, al di sotto dei 165°C a 6 barg e al di sotto dei 185°C a 15 barg.

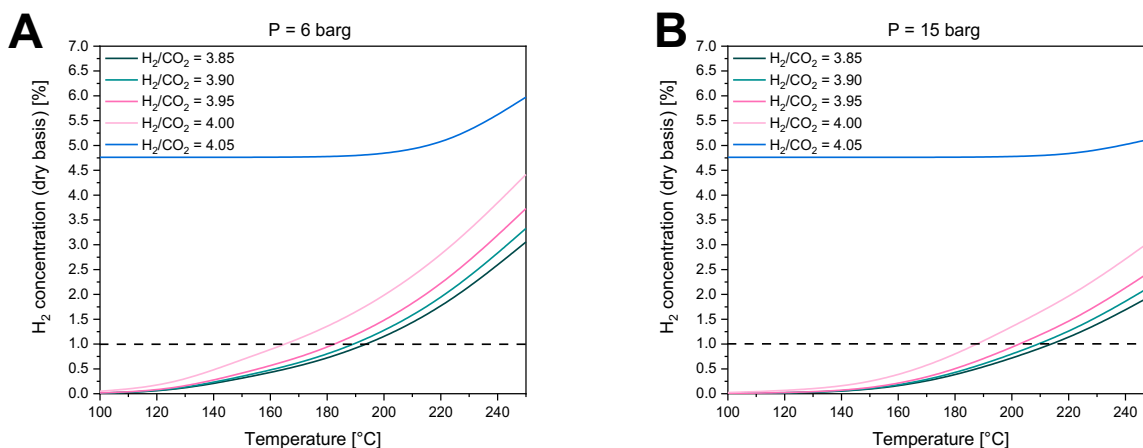


Figura 4. Andamenti delle composizioni su base secca di H_2 in condizioni di equilibrio a 6 barg (A) e 15 barg (B), al variare della temperatura di lavoro e del rapporto molare H_2/CO_2 in ingresso. La linea tratteggiata indica il valore soglia riportato in Tabella 1 per ciascuna specie.

Le basse temperature richieste dalla termodinamica per ottenere buone rese di metano potrebbero risultare problematiche a livello cinetico. La possibilità di raggiungere l'equilibrio termodinamico nel range $200\text{-}250^\circ\text{C}$ con un singolo stadio catalitico è stata verificata sperimentalmente, utilizzando un catalizzatore home-made 3.5% $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ed aumentando progressivamente il tempo di contatto riducendo la portata dei reagenti ($\text{GHSV} = 50 - 0.5$ L(STP)/h/g). I risultati sperimentali sono mostrati in Fig. 5.

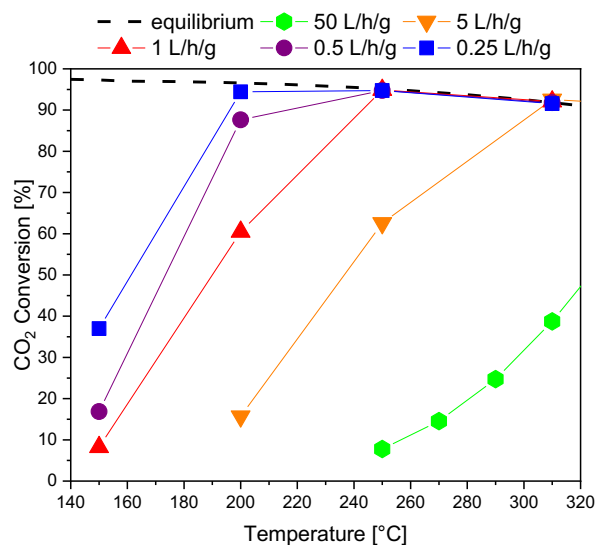


Figura 5. Andamenti della conversione di CO₂ con la temperatura al variare della velocità spaziale. P = 0 barg, H₂/CO₂/Ar = 78/20/2

Per raggiungere l'equilibrio nel range di temperature di interesse è necessario lavorare con velocità spaziali molto basse. L'equilibrio viene raggiunto tra i 200 e i 250°C con una velocità spaziale entrante pari a 0.25 L(STP)/h/g. Tra tutte le condizioni riportate in Fig. 5, la specifica sulla quantità di CO nella corrente uscente non è stata rispettata solo a temperature al di sopra dei 250°C nel caso del test a 50 L/h/g. In tutti gli altri casi il CO – quando al di sopra del limite di rilevabilità dello strumento, pari a circa 10 ppm – si è mantenuto nel range 10-200 ppm (selettività in eccesso di 99.9%), mostrando come predetto dalla termodinamica un andamento crescente con la temperatura.

3.2 Doppio stadio

Al fine di aumentare la produttività del sistema, lavorando cioè a temperature che permettano cinetiche favorevoli ma in assenza di vincoli termodinamici troppo stringenti, è stata investigata sperimentalmente la possibilità di operare utilizzando due stadi catalitici: un primo stadio operante a temperatura più elevata per favorire la cinetica della reazione, e un secondo stadio, in serie al primo, operante a temperatura inferiore per sfruttare la termodinamica più favorevole [3]. Questa configurazione non è stata investigata in Aspen in quanto non essendoci rimozione di componenti dopo il primo stadio, l'equilibrio risulta governato esclusivamente dalle condizioni del secondo stadio di equilibrio.

Un confronto sperimentale tra il singolo stadio catalitico e due stadi catalitici in serie è riportato in Fig. 6. Il confronto è riportato a pari velocità spaziale per massa di catalizzatore totale. Si osserva come operando con un singolo stadio la conversione a 150°C sia inferiore al 20%. Lavorando a pari velocità spaziale, ma premettendo uno stadio catalitico di alta temperatura (T= 250°C) il secondo stadio riesca a raggiungere l'equilibrio a temperature poco superiori a 150°C ed a pressione atmosferica, con conversioni in eccesso del 95%. Nel caso delle prove a doppio reattore il CO non è mai stato rilevato. In questa configurazione il grosso della conversione viene effettuato nel primo stadio catalitico, mentre il secondo stadio opera da finitore, andando a ridurre la quantità di CO prodotto e insistendo su un equilibrio più favorevole.

Andando a lavorare sempre utilizzando due reattori in serie ma prevedendo la rimozione intermedia dell'acqua prodotta nel primo [4], si somma al vantaggio cinetico di operare il primo stadio a temperatura maggiore, anche un vantaggio termodinamico nel secondo, in quanto la rimozione del prodotto principale di reazione favorisce ulteriormente la produzione di metano. Questa configurazione di processo è stata investigata in Aspen (Fig. 7), utilizzando due reattori di Gibbs in serie e inserendo uno splitter intermedio rimuovendo completamente l'acqua prodotta durante il primo stadio di reazione.

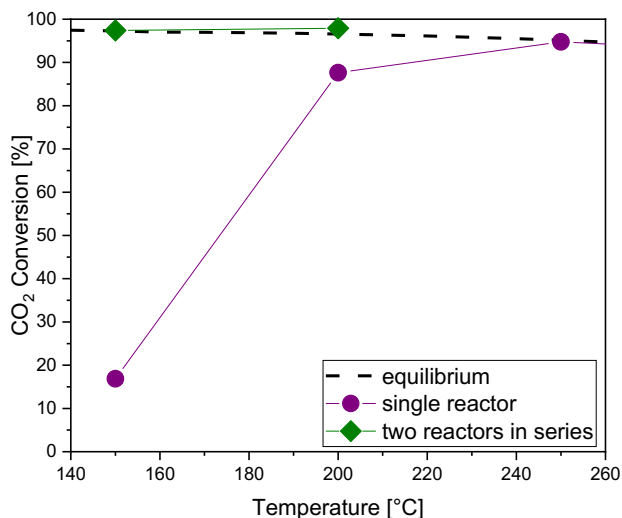


Figura 6. Confronto della conversione di CO₂ utilizzando un singolo stadio catalitico (viola), o due stadi catalitici in serie al variare della temperatura del secondo stadio, mantenendo il primo alla temperatura fissa di 250°C (verde). P = 0 barg, H₂/CO₂/Ar = 78/20/2, GHSV = 0.5 L(STP)/h/g.

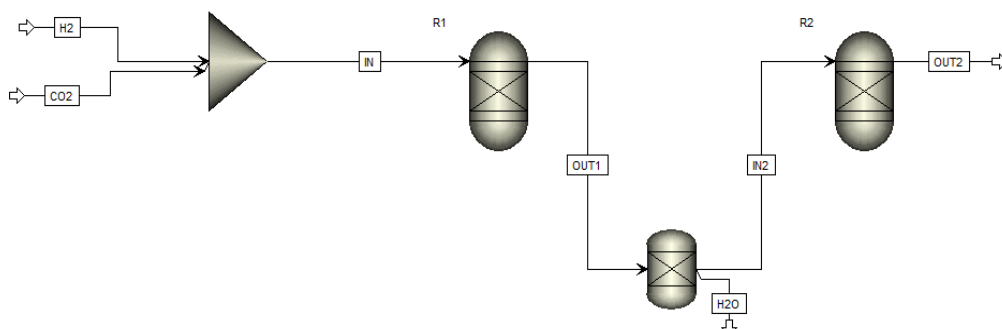


Figura 7. Schema della configurazione di processo a doppio stadio con rimozione intermedia di acqua modellata in Aspen. Le correnti di H₂ e CO₂ vengono miscelate in un mixer, gli stadi operano entrambi all'equilibrio termodinamico (reattori di Gibbs), la rimozione di acqua è completa ed è stata modellata utilizzando il tool splitter

La simulazione termodinamica il cui flowsheet è riportato in Fig. 7 ha dato i risultati riportati in Fig. 8, imponendo che il primo reattore lavori alla temperatura fissa di 230°C e mantenendo entrambi i reattori allo stesso livello di pressione. Dato che lo studio termodinamico ha evidenziato come l'idrogeno non convertito ponga il limite più stringente per l'immissione in rete, si è scelto di lavorare con un rapporto H₂/CO₂ leggermente sottostechiometrico rispetto alla reazione di Sabatier, pari a 3.95 mol/mol, per andare a massimizzare la conversione di H₂ senza penalizzare eccessivamente la quantità di CO₂ non reagita. Confrontando i risultati corrispondenti ottenuti per il singolo stadio (Fig. 3) con quelli ottenuti nel caso della configurazione a doppio stadio con rimozione intermedia (Fig. 8) risulta evidente come questo tipo di configurazione comporti un vantaggio notevole. Infatti, lavorando con entrambi gli stadi all'equilibrio termodinamico, le specifiche sull'immissione di rete vengono rispettate anche a temperature ben al di sopra dei 200°C ad anche a pressione atmosferica. Come già osservato per il singolo stadio, la pressione ha un effetto benefico, che permette di mantenere la specifica anche operando a temperature più elevate. Si osserva inoltre come il guadagno più netto si ha passando da pressione atmosferica ai 5 barg, mentre ulteriori incrementi di pressione risultano in un aumento modesto della produzione di CH₄.

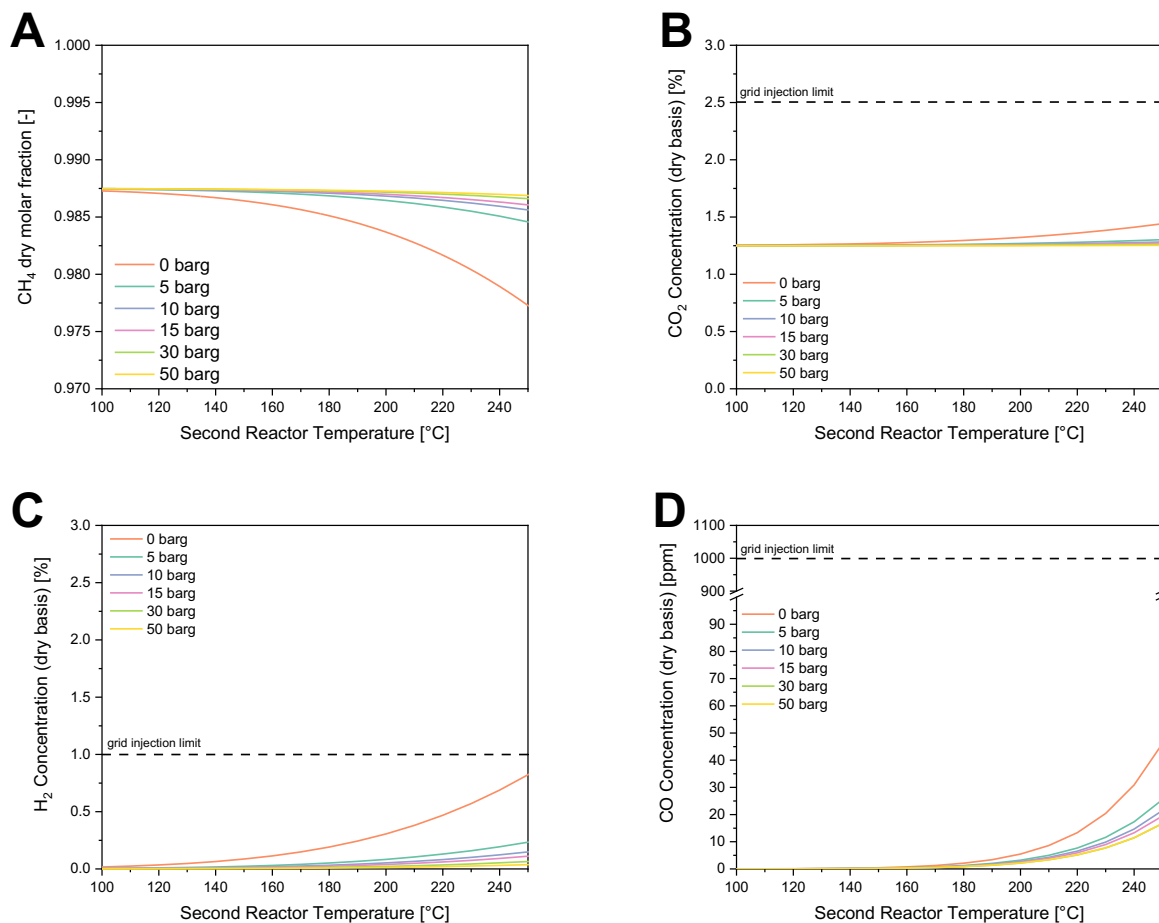


Figura 8. Andamenti delle composizioni su base secca di CH₄ (A), CO₂ (B), H₂ (C) e CO (D) in condizioni di equilibrio a pressione atmosferica e al variare della temperatura di lavoro del secondo reattore e della pressione. La linea tratteggiata indica il valore soglia riportato in Tabella 1 per ciascuna specie. H₂/CO₂ in ingresso al primo reattore = 3.95 mol/mol; la T del primo reattore è fissata a 230°C. La pressione riportata si riferisce ad entrambi i reattori.

A questo punto la configurazione di processo con due letti in serie e condensa intermedia è stata valutata sperimentalmente per investigare differenti condizioni di processo e valutare la stabilità del catalizzatore ad alte conversioni di CO₂ per singolo passaggio, con un rapporto H₂O/H₂ lungo la coordinata del primo reattore. A questo scopo, la temperatura è stata variata nel range 200 – 310°C nel primo reattore, e nel range 150-250°C nel secondo reattore. La velocità spaziale è stata variata nel range 0.125 – 2 L(STP)/h/g. I risultati della campagna sperimentale vengono mostrati in Fig. 9 in termini di conversione di CO₂ e frazione molare di metano nella corrente uscente su base secca.

Quando il primo reattore viene operato alla temperatura di 200°C, si osserva una variazione netta in conversione e purezza all'uscita del secondo reattore al variare della velocità spaziale (Fig.9A-B). Questo indica che il primo letto catalitico è operato in controllo cinetico, e che l'equilibrio non viene raggiunto. Infatti, le velocità di formazione di metano nei due reattori sono limitate dalle basse temperature operative, e l'equilibrio termodinamico viene raggiunto solo per tempi di contatto molto elevati (GHSV = 0.125 L(STP)/h/g). All'aumentare della temperatura del primo letto (Fig.9c-f), i dati sperimentali diventano sempre meno influenzati dalla variazione della velocità spaziale. Infatti, in queste condizioni la temperatura è sufficientemente elevata per consentire alla cinetica della reazione di approssimare l'equilibrio di reazione anche a GHSV di 2 L(STP)/h/g (corrispondente a 2350 h⁻¹ nel primo reattore).

In tutte queste condizioni sperimentali, la selettività del processo verso il CO rimane estremamente bassa (non mostrata), con piccole quantità (0-30 ppm) rilevate solo quando il secondo letto è mantenuto ad una temperatura di 225°C o superiore. Il secondo letto infatti, potrebbe agire da letto di guardia per il CO, dove i ppm di CO prodotti nel primo reattore sono efficacemente assorbiti e/o convertiti a metano [5].

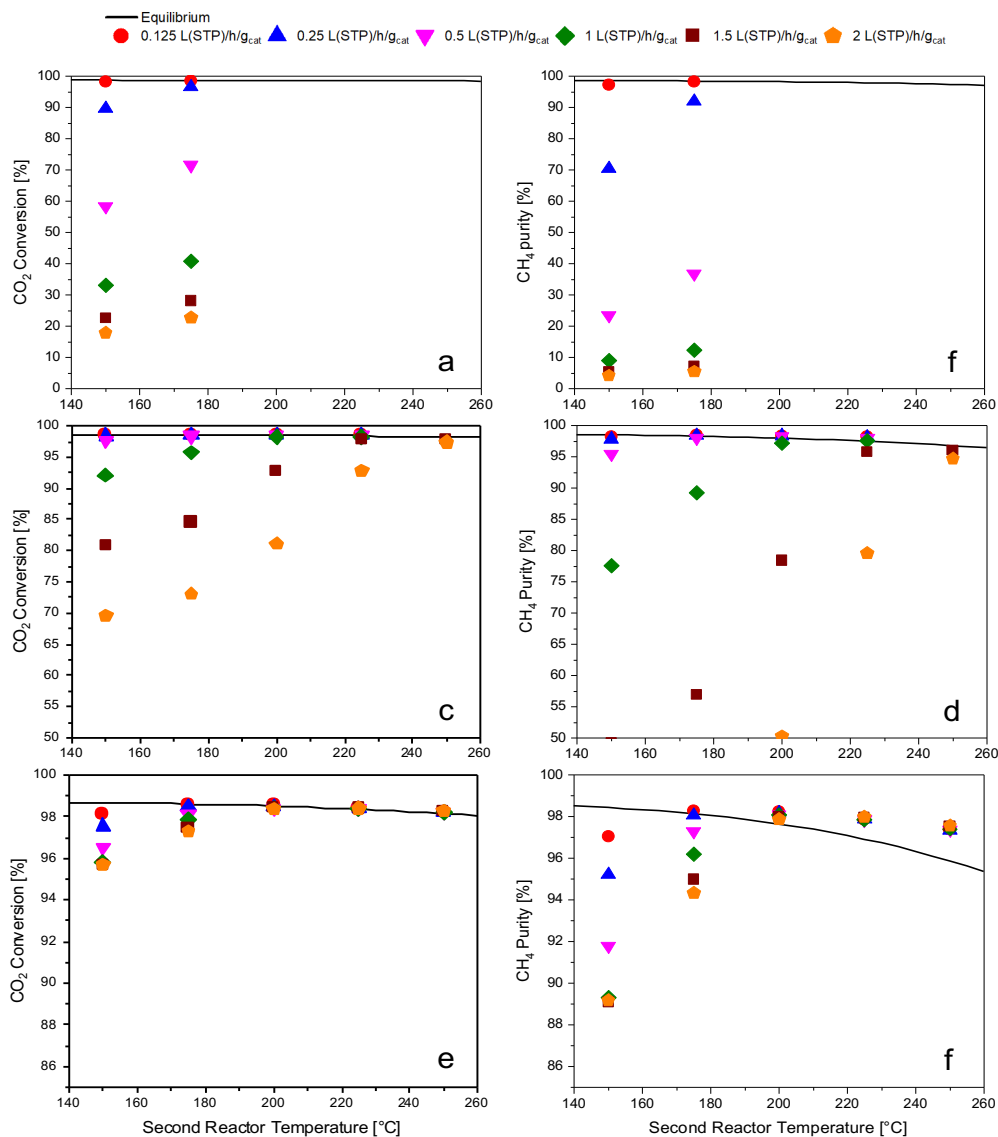


Figura 9. Conversione di CO₂ e purezza di metano nella corrente uscente al secondo reattore (su base secca) alla variazione della velocità spaziale in ingresso al primo reattore e della temperatura operativa del secondo reattore. I dati sono riportati a tre temperature del primo reattore: (a,b) 200°C, (c,d) 250°C, (e,f) 310°C. H₂/CO₂/Ar= 78/20/2, P = 1 ata, Condensa tra i due stadi a 1°C.

La stabilità del catalizzatore nella configurazione in serie a conversioni di CO₂ superiori al 98% è stata investigata per centinaia di ore, ripetendo test di controllo in condizioni di riferimento. La conversione di CO₂ si è dimostrata molto stabile, non mostrando variazioni significative per 600 h consecutive di marcia anche a conversioni quantitative di CO₂ e H₂, cioè in presenza di quantità significative di acqua generate dalla reazione e al basso quantitativo di H₂ lungo il reattore.

4 Task 2: Testing di sistemi catalitici innovativi ad alte prestazioni

Nel task precedente si è visto come le migliori prestazioni in termini di qualità del metano uscente siano ottenute lavorando con un primo stadio di alta temperatura dove viene convertita la gran parte della CO₂ in ingresso, e un secondo stadio di bassa temperatura che consente il raggiungimento della specifica di rete, operando da finitore e consentendo un consumo addizionale di H₂. Questo apre alla possibilità di utilizzare due sistemi catalitici distinti, di alta e di bassa temperatura, con caratteristiche differenti [3]. In questo task si è quindi scelto di investigare catalizzatori a base di Ru per applicazioni di bassa temperatura, e catalizzatori a base di Ni, più economici e più robusti, per applicazioni di alta temperatura.

4.1 Catalizzatori a base di Ru

Per i catalizzatori a base di Ru è stato condotto uno studio del carico di metallo. A questo scopo sono stati preparati e caratterizzati catalizzatori Ru/Al₂O₃ per impregnazione su microsferi di Al₂O₃ di diametro di 100 μm. I carichi nominali e i risultati delle caratterizzazioni effettuate sono riportati in Tabella 2.

Tabella 2. Caratterizzazioni effettuate sui campioni Ru/Al₂O₃

	supporto	Ru05	Ru1	Ru2	Ru5
$S_{BET} [m^2 g^{-1}]$	200	199	192	167	168
$V_{pore} [cm^3 g^{-1}]$	0.49	0.48	0.41	0.39	0.38
$d_{pore,avg} [nm]$	10.2	9.6	8.8	9.7	9.9
Carico nominale [wt%]	-	0.5	1	2	5
^a dispersione [%]	-	77	72	54	46
^a $d_{Ru0,avg} [nm]$	-	1.1	1.2	1.8	2.2
^b $d_{Ru,avg} [nm]$	-	0.9	-	-	1.4

^a ottenuto tramite chemisorbimento di CO a temperatura ambiente

^b misurato tramite HR-TEM

Il risultato della caratterizzazione morfologica è riportato in Tabella 2. Questi risultati hanno evidenziato una progressiva riduzione dell'area superficiale con l'aumento del carico di Ru; mentre il carico inferiore (0.5%) presenta proprietà morfologiche molto simili al supporto di allumina, il carico maggiore (5%) mostra un decremento di 30 m²g⁻¹ rispetto al supporto, seguito da un decremento del volume poroso totale.

I campioni sono stati caratterizzati mediante H₂-TPR (non mostrate), che ha evidenziato in tutti i casi una riduzione completa del Ru presente nel campione al di sotto dei 200°C. All'aumentare del carico metallico, la temperatura di onset della riduzione si è progressivamente abbassata, suggerendo un aumento - seppur contenuto - della dimensione delle particelle. Infatti, particelle metalliche di dimensioni maggiori sono generalmente più facilmente riducibili [6,7].

Per ottenere più informazioni riguardo alla variazione di dispersione al variare del carico, sono stati effettuati chemisorbimenti di CO a temperatura ambiente e microscopia elettronica. I risultati ottenuti sono stati riportati in Tabella 2. I risultati ottenuti confermano un calo di dispersione dal 77% al 46% aumentando il carico di rutenio da 0.5 a 5%. Questi valori di dispersione corrispondono a nanoparticelle aventi diametri tra 1 e 2 nm. Anche se la variazione della dimensione di particella in termini relativi è significativa, in termini assoluti si osserva un aumento di circa 1 nm a fronte di un aumento del carico catalitico di 10 volte. Una indicazione aggiuntiva sulla dispersione è stata ricavata tramite microscopia elettronica sui campioni a più

basso e più alto carico. Anche in questo caso, mentre in termini assoluti le differenze di dimensione tra le particelle sono modeste, in termini relativi si osserva un incremento di più del 50%, passando da particelle al di sotto del nanometro a particelle con diametro medio di 1.4 nm.

I campioni riportati in Tabella 2 sono stati quindi testati per la reazione di Sabatier. Il confronto tra i vari campioni è stato effettuato a pari velocità spaziale per grammo di Ru. I risultati in termini di conversione e selettività sono riportati in Fig. 10.

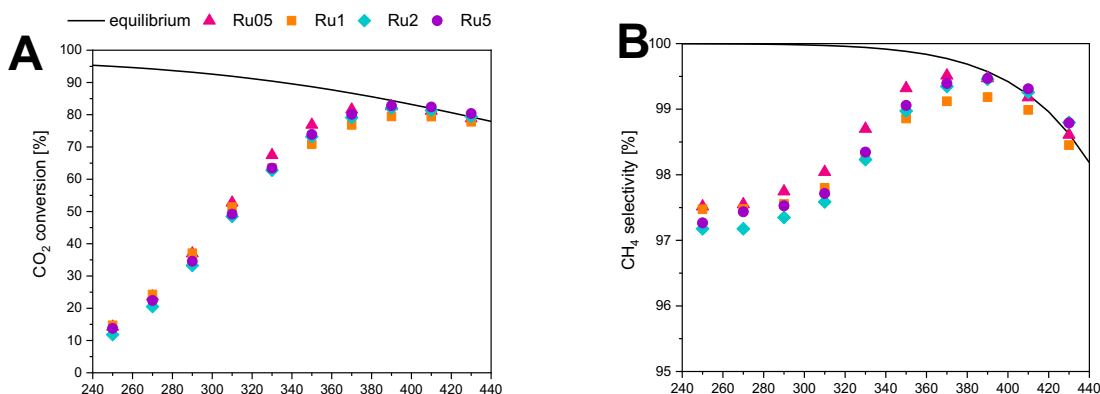


Figura 10. Conversione di CO₂ (a) e selettività a CH₄ (b) in funzione della temperatura e al variare del carico di Ru tra 0.5 and 5 wt%. P = 0 barg, H₂/CO₂ = 3.9, GHSV = 1000 L(STP)/h/g_{Ru}

Per tutti i catalizzatori, la conversione di CO₂ aumenta con la temperatura fino a 390°C (Fig 10A) temperatura a cui viene raggiunta la composizione di equilibrio. Temperature superiori portano a una diminuzione della conversione in linea con quanto predetto dalla termodinamica. Anche la selettività a metano (Fig 10B) mostra un andamento a massimo, con valori in eccesso del 99% a 390°C, in linea con la termodinamica. Il complemento a 100 della selettività (non mostrato) è rappresentato da CO e C₂H₆. Il CO viene osservato in tutto il range di temperatura investigato. Ad alta temperatura viene formato in accordo con quanto predetto dalla termodinamica, mentre a temperature inferiori, quando la reattività del sistema è in controllo cinetico, la presenza del CO dipende ragionevolmente dalla riduzione incompleta della CO₂ a causa delle limitazioni cinetiche a bassa temperatura e in presenza di velocità spaziali elevate. Al contrario, l’etano viene rilevato solo alle basse temperature, in seguito a reazioni di crescita di catena.

La Fig. 10 mostra come tutti i campioni esibiscano la stessa attività catalitica lavorando a portata costante per grammi di fase attiva. Basandosi sulla velocità di consumo della CO₂ e sui valori di dispersione riportati in Tabella 1, è stato calcolata la frequenza di turnover (TOF) per tutti i campioni alla temperatura di 250°C. I TOF sono stati calcolati come rapporto tra le moli di CO₂ convertite per unità di tempo e le moli di Ru metallico esposte. I TOF calcolati sono stati confrontati con valori riportati in letteratura e ricavati in condizioni confrontabili su catalizzatori a base di Ru in assenza di promotori [8–14] (Fig. 11)

Il TOF sui catalizzatori homemade mostrano un trend crescente con il diametro del cristallita di Ru, passando da 0.05 s⁻¹ nel caso di particelle di 1.1 nm (carico di Ru: 0.5% in peso) a 0.1 nel caso di particelle di 2.2 nm. I risultati ottenuti sono in trend con i risultati presenti in letteratura, che mostrano un andamento crescente dell’attività intrinseca del sito catalitico fino a dimensioni di cristallita intorno a 3-5 nm per poi rimanere costante per diametri maggiori. Un andamento simile è ben noto in letteratura per la reazione di idrogenazione del CO, sia su catalizzatori a base di Ru [15] che a base di Co [16]: la reazione di idrogenazione di CO₂ risulta quindi *structure sensitive* per diametri di particella fino ai 3-4 nm, mentre è *structure insensitive* nel caso di diametri maggiori. I catalizzatori preparati in questo report presentano diametri medi di cristalliti che si collocano nella regione di *structure sensitivity*, a cui corrisponde quindi un aumento di attività intrinseca all’aumentare delle dimensioni del cristallita. Questo effetto potrebbe spiegare l’attività confrontabile dei vari campioni riportata in Fig. 10: all’aumentare del carico cresce il diametro di cristallita,

risultando quindi in una minore area superficiale di Ru, ma la perdita di superficie viene efficacemente controbilanciata dalla maggiore attività della superficie rimanente.

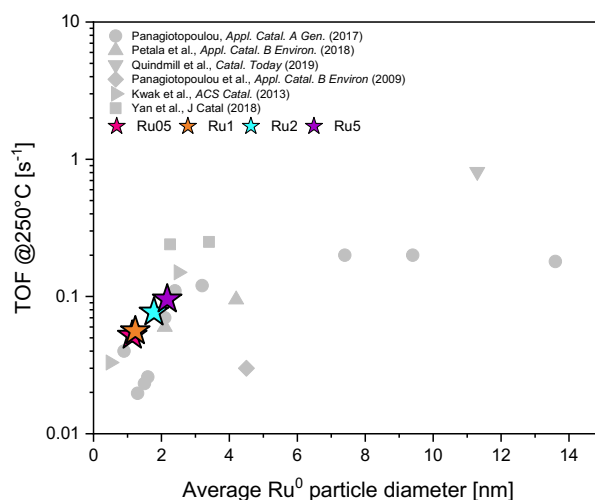


Figura 11. Turnover Frequency (TOF) a 250°C in funzione del diametro di particella di Ru nella reazione di Sabatier

Anche nel caso delle selettività a metano (Fig. 10B), non sono state osservate differenze rilevanti tra i vari campioni, implicando che la selettività della reazione sia indipendente dalla dimensione del cristallita (*structure insensitive*). Questo appare in contrasto con la letteratura, in cui viene riportato che cristalliti più piccoli sono meno selettivi verso il CH₄ rispetto a cristalliti più grandi [11,12]. Si osserva però come nei risultati ottenuti sui catalizzatori homemade la selettività a metano rimanga sempre superiore la 97%, e questo potrebbe lasciare un margine limitato a cambiamenti rilevanti in termini di selettività.

Da un punto di vista pratico, i risultati qui ottenuti indicano come il diametro ottimale delle particelle di Ru per la reazione di metanazione di CO₂ debba essere compreso tra i 3 e i 4 nanometri, in modo da massimizzare l'attività intrinseca del catalizzatore senza risultare penalizzati da una bassa area superficiale metallica.

4.2 Catalizzatori a base di Ni

La ricerca si è concentrata sull'analisi dei metodi di preparazione per i catalizzatori al nichel. Con tale obiettivo sono stati preparati dei campioni al 25 % in peso di Ni per impregnazione a bagnamento incipiente su γ -Al₂O₃, per co-precipitazione di sali di nichel e alluminio e per precipitazione di sali di nichel su γ -Al₂O₃. Per la preparazione degli ultimi due catalizzatori è stato seguito il procedimento illustrato da Koschany et al. [2]. A questi campioni, inoltre, è stato aggiunto il catalizzatore commerciale fornito da ENEA (Meth134 di Clariant), preso come riferimento. Su questo set di catalizzatori sono stati eseguiti analisi di caratterizzazione mediante BET, XRD, TPR e chemisorbimento, insieme a test di attività catalitica nella reazione di Sabatier. Poi, l'attenzione si è spostata sull'effetto del carico di nichel sui catalizzatori co-precipitati. Quindi, sono stati preparati altri campioni a diversi valori di rapporto nichel e alluminio. Anche in questo caso, i catalizzatori sono stati studiati sia dal punto di vista catalitico che da quello morfologico. Infine, è stata condotta un'analisi cinetica sul catalizzatore co-precipitato a rapporto Ni/Al 1.16, adattando un modello LHHW proposto in letteratura.

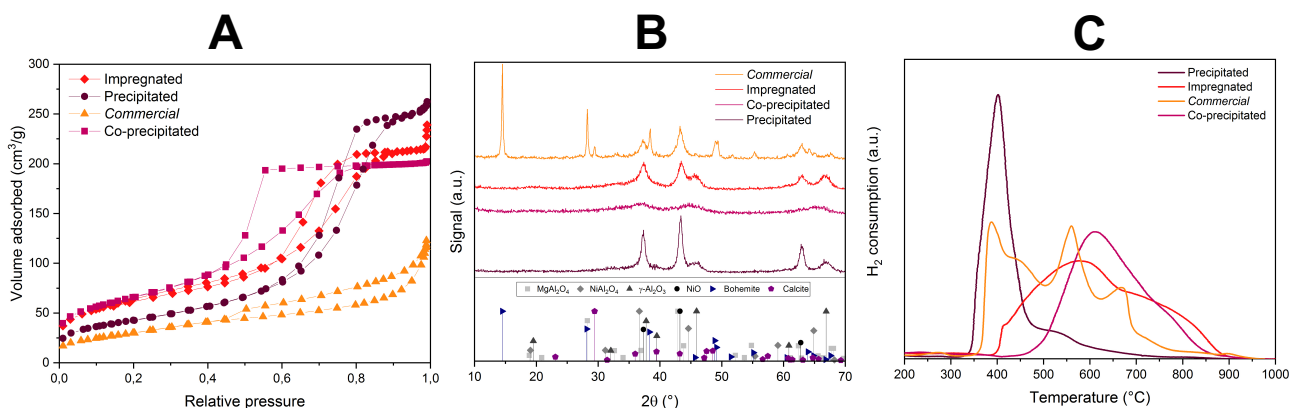


Figura 12. Risultati delle analisi di caratterizzazione dei campioni a pari carico. a) BET; b) XRD; c) TPR.

In Figura 12 sono mostrati i risultati delle analisi di caratterizzazione BET, XRD e TPR dei quattro campioni a pari carico di Ni (25% in peso). Si osserva come il metodo di preparazione influisca fortemente sulle caratteristiche morfologiche del catalizzatore.

Dall'analisi BET (Fig. 12A) del catalizzatore impregnato si osserva la natura mesoporosa del campione, caratteristica della $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ usata come supporto. Infatti, dal profilo XRD (Fig. 12B) si possono distinguere sia i picchi distintivi della $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ che del NiO. Invece, dall'analisi TPR (Fig. 12C) è possibile riconoscere diverse specie nichel che si sono formate sul supporto. Secondo Beierlein et al. [17] ad alte temperature ($> 600^\circ\text{C}$) si riduce il nichel (Ni^{2+}) che si inserisce nei vuoti tetraedrici dell'allumina. Poi, al diminuire della temperatura si riduce il nichel (Ni^{2+}) inserito nei vuoti ottaedrici dei cristalli di Al_2O_3 ($500\text{-}600^\circ\text{C}$) e intorno ai 400°C si riducono i cristalli di NiO depositati sulla superficie del supporto.

Simili considerazioni possono essere fatte sul campione precipitato. In questo caso i picchi di NiO nel profilo XRD (Fig. 12B) emergono con maggiore intensità e ciò può essere conseguenza della minore dispersione del metallo sulla superficie del supporto. Questa ipotesi giustifica il profilo TPR (Fig. 12C), che è costituito da un unico picco situato a basse temperature.

Invece, sul campione co-precipitato si nota la formazione di sistemi cristallini Ni-Al (NiAl_2O_4), piuttosto che di fasi separate (Fig. 12B). Questo permette di ottenere valori di dispersione maggiori, a discapito della riducibilità del catalizzatore. Infatti, anche in questo caso il profilo TPR (Fig. 12C) è molto semplice, ma situato a temperature molto più alte rispetto a quelle degli altri campioni, indicando così la maggiore dispersione metallica nel catalizzatore co-precipitato. Per quanto concerne l'analisi BET (Fig. 12A) di questo campione, a causa dell'elevata quantità di alluminio, il profilo risulta essere molto simile a quello della $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Invece, per il catalizzatore commerciale si osservano risultati piuttosto differenti. L'isoterma di adsorbimento di N_2 (Fig. 12A) è riconducibile a quella di solidi macroporosi o nonporosi e il profilo XRD (Fig. 12B) indica la presenza di ulteriori specie oltre al NiO, tra cui MgAl_2O_4 , bohemite e calcite. Infine, dal profilo TPR (Fig. 12C) si può distinguere la riduzione di diverse specie, riconducibili alle stesse presenti sul catalizzatore impregnato, con l'unica aggiunta di un picco a 390°C , che denota la presenza di una certa quantità di NiO non supportato [17]. In Tabella sono elencati i valori di area superficiale BET, diametro medio dei pori e volume poroso dei campioni a carico di Ni pari al 25% in peso.

Poi è stato calcolato il grado di riduzione (DOR) dei quattro catalizzatori. A tal scopo, sono state condotte ulteriori analisi TPR sui campioni pre-ridotti alle condizioni utilizzate per la pre-riduzione dei test catalitici: 450°C per 3 h ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) sotto flusso di H_2 puro a GHSV pari a $18 \text{ Ni}/\text{h}/\text{g}_{\text{cat}}$. Confrontando le aree sottese alle curve di riduzione del campione calcinato e del campione pre-ridotto è stato possibile quantificare il grado di riduzione, che risulta essere uguale a 86 % per il catalizzatore impregnato, a 60 % per il co-precipitato, a 96 % per il commerciale e a 100 % per il precipitato. Dopo la medesima procedura di pre-riduzione utilizzata per i test catalitici, è stata investigata la dispersione della fase metallica mediante chemisorbimenti a puls di H_2 a 40°C . Si osserva come maggiore sia il grado di riduzione, minore sia la dispersione, in accordo con la maggior riducibilità di cristalliti di dimensioni maggiori. Il campione a più bassa dispersione risulta il

precipitato (diametro medio = 80 nm), seguito dal catalizzatore commerciale (diametro medio = 47 nm). I campioni impregnato e co-precipitato risultano invece meglio dispersi, con diametri di cristalliti di 15 e 7 nm, rispettivamente.

I risultati di tutte le caratterizzazioni effettuate sono riassunti in Tabella 3.

Tabella 3. Risultati delle caratterizzazioni effettuate sui campioni a pari carico di Ni

	Impregnato	Commerciale	Co-precipitato	Precipitato
%wt.	25	25	25	25
S_{BET} [m²/g]	119	133	235	153
D_{p,avg} [Å]	90	>100	50	100
V_p [cm³/g]	0.38	0.20	0.32	0.41
DOR	86%	96%	60%	100%
dispersione	7%	2%	14%	1%
Diametro [nm]	15	47	7	80

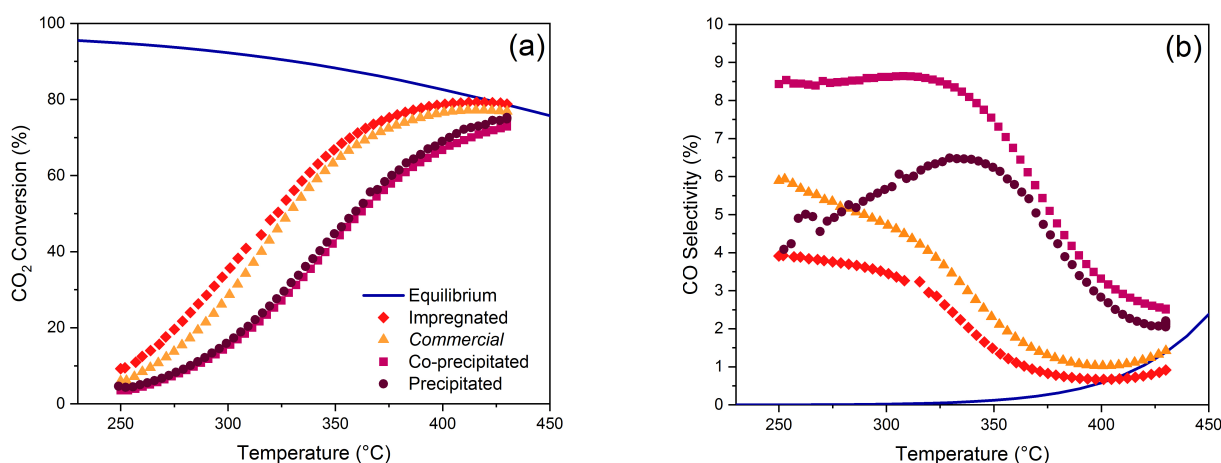


Figura 13. Curve di attività dei campioni a pari carico. a) Conversione di CO₂; b) Selettività al CO. H₂/CO₂ = 4, P = 0 barg, GHSV = 50 L(STP)/h/g.

In Fig. 13 sono rappresentate le curve di conversione di CO₂ e di selettività al CO dei quattro campioni a pari carico. Sui catalizzatori preparati per co-precipitazione e precipitazione si osserva, rispetto al campione commerciale, un netto peggioramento dell'attività, sia in termini di conversione che in termini di selettività, mentre si riscontra un leggero miglioramento sul catalizzatore impregnato. La peggiore attività del campione precipitato rispetto al campione impregnato può essere giustificata dalla minore dispersione metallica sul primo catalizzatore. Invece, come si è visto dal calcolo del DOR, per il co-precipitato la peggiore attività può essere motivata dal minore grado di riduzione del catalizzatore nelle condizioni operative.

Dato che attraverso la co-precipitazione è possibile ottenere valori di dispersione molto alti, l'attenzione si è spostata sull'effetto del carico di nichel sui catalizzatori co-precipitati. A tal scopo sono stati preparati altri campioni ad alti valori di rapporto molare Ni e Al (Ni/Al = 0.3, 0.6, 1.16, 2.6 e 6.95), corrispondenti a carichi di Ni compresi tra 25 – 88 % in peso.

In Fig. 14 sono illustrati i risultati delle analisi di caratterizzazione BET, XRD e TPR dei campioni co-precipitati. I risultati numerici sono invece riportati in Tabella 4. I risultati dell'analisi BET indicano come all'aumentare del carico si assista ad una progressiva diminuzione di area superficiale e volume poroso per grammo di

catalizzatore. All'aumentare del carico, si osserva nei profili XRD (Fig. 14B) un incremento nell'intensità dei picchi distintivi della fase NiAl_2O_4 e un leggero spostamento dell'onset dei profili di riduzione TPR (Fig. 14C) verso temperature più basse. Questo indica un calo di dispersione all'aumentare del carico, che tuttavia si mantiene ragionevolmente contenuto, vista la quasi totale assenza del picco di riduzione osservato a 350-400°C e associato alla presenza di NiO non supportato.

In Fig. 15 sono rappresentate le curve di conversione di CO_2 e di selettività al CO , da cui è possibile osservare un progressivo miglioramento dell'attività all'aumentare del carico di Ni , fino a rapporto Ni/Al pari a 2.6. Da questi risultati si nota come la co-precipitazione permetta di raggiungere carichi molto elevati di Ni pur mantenendo una buona dispersione della fase attiva. Seppur la riduzione del campione non sia completa, la quantità di siti metallici disponibili aumenta notevolmente con il carico di Ni , arrivando a produrre catalizzatori estremamente attivi. Durante tutti questi test (della durata di circa 16 h l'uno) non si sono evidenziati effetti rilevanti di disattivazione.

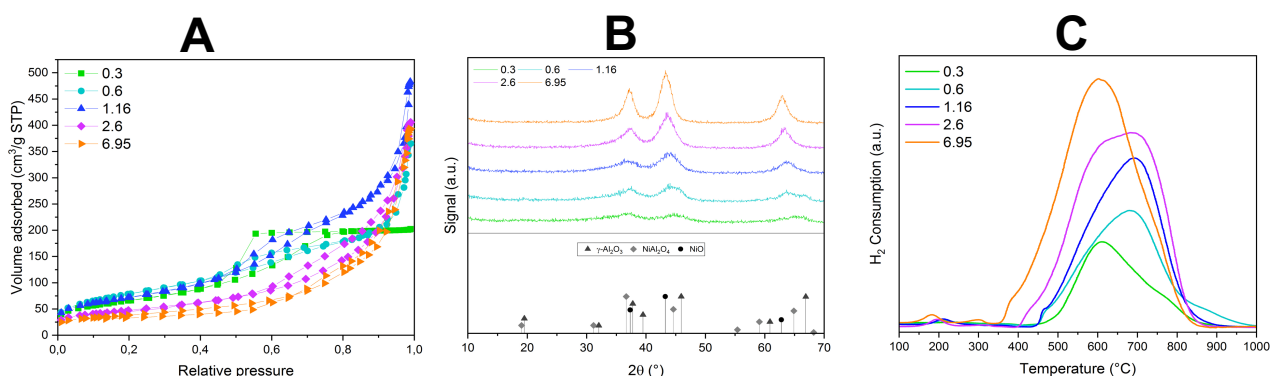


Figura 14. Risultati delle analisi di caratterizzazione dei campioni co-precipitati (carico indicato come rapporto molare Ni/Al). a) BET; b) XRD; c) TPR.

Tabella 4. Proprietà strutturali dei campioni co-precipitati, misurate mediante adsorbimento di N_2 .

Ni/Al ratio	0,3	0,6	1,2	2,6	7,0
Ni wt.%	25	40	57	75	88
S_{BET} [m^2/g]	235	283	262	168	134
$D_{\text{p,avg}}$ [Å]	52	61	86	120	150
V_{p} [cm^3/g]	0,32	0,58	0,76	0,63	0,61

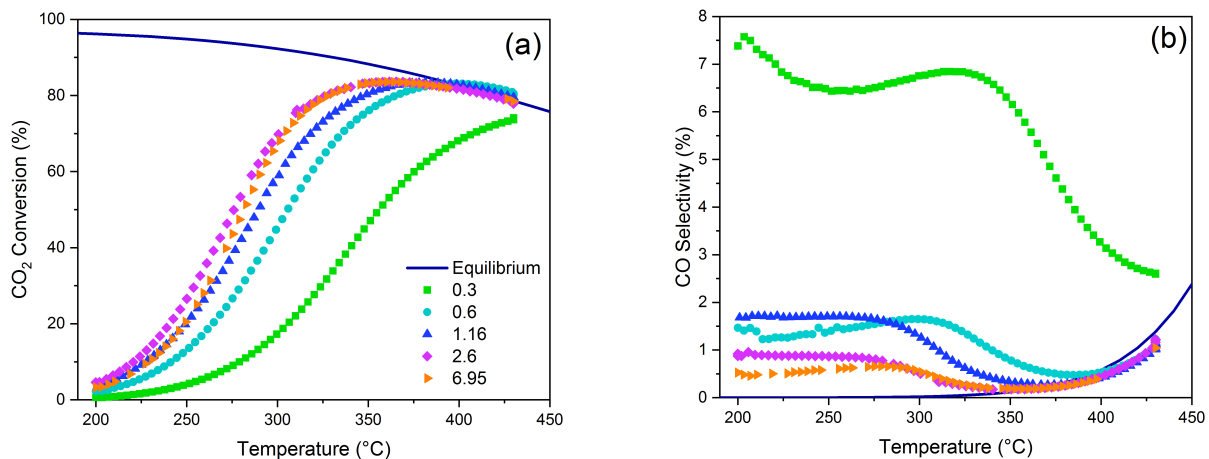


Figura 15. Curve di attività dei campioni co-precipitati (carico indicato come rapporto molare Ni/Al). a) Conversione di CO₂; b) Selettività al CO.

Da ultimo, sul catalizzatore co-precipitato a rapporto molare nichel e alluminio 1.16 (carico di Ni nominale = 57%), è stato effettuato uno studio cinetico adattando un modello cinetico disponibile in letteratura per la reazione di metanazione di CO₂, sviluppato su sistemi catalitici simili da Koschany et al. (Eq. 4) [2]. Questa cinetica di reazione è stata sviluppata utilizzando il meccanismo riportato in Tabella 5, che prevede l'allontanamento del primo ossigeno della CO₂ in assenza di idrogeno (H-unassisted) per formare l'intermedio di reazione CO. La rottura del legame carbonio-ossigeno in questo caso avviene mediante l'aggiunta di idrogeno (H-assisted). Nella derivazione del modello è stato trascurato il desorbimento del CO, assumendo la selettività al CH₄ sempre pari al 100 %.

$$r = \frac{k \cdot P_{H_2}^{0.5} P_{CO_2}^{0.5} \left(1 - \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{CO} P_{H_2}^4 K_{eq}(T)} \right)}{\left(1 + K_{OH} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}} + K_{H_2} P_{H_2}^{0.5} + K_{mix} P_{CO_2}^{0.5} \right)^2} \quad (4)$$

Tabella 5. Meccanismo di reazione proposto da Koschany et al. [2]

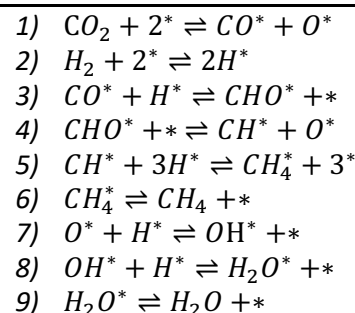


Tabella 6. Piano sperimentale dei test cinetici.

Effetto	Temperatura [°C]	GHSV [NI/h/g _{cat}]	H ₂ /CO ₂	Inerte [%]
Temperatura	200 – 430	50	4	2
GHSV	290	20 – 80	4	2
Inerte	290	50 – 82	4	2 – 40
H ₂ /CO ₂ , P _{CO₂} cost.	290	50	1 – 5	0.7 – 67
H ₂ /CO ₂ , P _{H₂} cost.	290	50	1 - 5	2 - 41

Tabella 7. Valori delle costanti cinetiche del modello LHHW (Eq. 4).

E _A	68	kJ mol⁻¹
k ₀	27585	mol atm ⁻¹ s ⁻¹ g _{cat} ⁻¹
ΔH _{OH}	19	kJ mol⁻¹
K _{OH}	628	atm ⁻¹
ΔH _{H₂}	-12	kJ mol⁻¹
K _{H₂}	0.197	atm ⁻¹
ΔH _{mix}	-8	kJ mol⁻¹
K _{mix}	2.2	atm ⁻¹

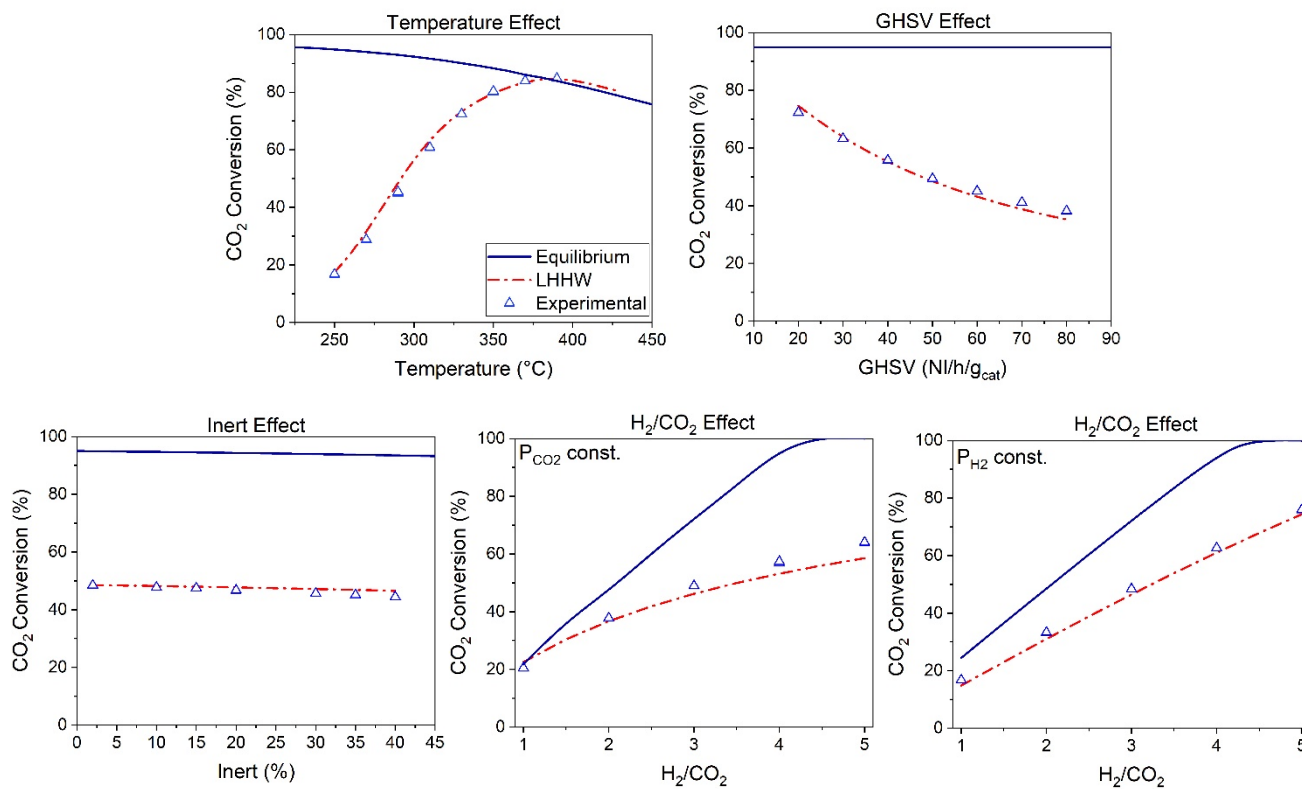


Figura 16. Confronto tra curve di simulazione e dati sperimentali.

Per rivalutare i parametri adattivi del modello cinetico, è stato raccolto un dataset sperimentale, nelle condizioni riportate in Tabella 6. Una volta raccolti i dati sperimentali, i parametri sono stati ricalcolati mediante regressione utilizzando il software Fortran [18]. I parametri cinetici ricalcolati sono riportati in Tabella 7.

In **Error! Reference source not found.** i dati raccolti sperimentalmente vengono confrontati con le curve di simulazione ottenute utilizzando i parametri riportati in Tabella 7. Dai risultati ottenuti si può osservare che i valori dei parametri cinetici, sono fisicamente accettabili e in linea con valori riportati in letteratura [2]. Il modello è in grado di descrivere accuratamente tutti i dati sperimentali di conversione di CO_2 , con un errore medio percentuale del 3.6 %.

In conclusione, si è osservato che a bassi carichi di nichel il metodo di preparazione preferibile è l'impregnazione a bagnamento incipiente, siccome permette di ottenere dei catalizzatori con buoni livelli sia di dispersione sia di riducibilità. Invece, quando sono richiesti alti carichi, la co-precipitazione risulta essere la scelta migliore, grazie alla possibilità di ottenere alti valori di dispersione metallica. Quindi, essendo il nichel più economico del rutenio, catalizzatori ad alto carico preparati per co-precipitazione costituiscono una scelta conveniente per promuovere l'attività catalitica.

5 Conclusioni

L'attenzione si è dapprima rivolta ad uno studio termodinamico avente lo scopo di valutare la configurazione di processo più efficiente per ottenere una corrente di metano compatibile con l'immissione in rete ($\text{H}_2 < 1\%$, $\text{CO}_2 < 2.5\%$, $\text{CO} < 0.1\%$ vol/vol su base secca) sfruttando la metanazione di correnti concentrate di CO_2 . Lo screening ha interessato tre configurazioni di processo: singolo stadio, due stadi in serie, due stadi in serie con rimozione intermedia di H_2O . Utilizzare quest'ultima configurazione e operando il primo stadio a una temperatura maggiore del secondo, garantisce vantaggi sia a livello termodinamico che cinetico, permettendo il raggiungimento della specifica di rete in condizioni industrialmente accessibili. Le configurazioni di processo investigate a livello di simulazione termodinamica sono state anche valutate sperimentalmente utilizzando un catalizzatore $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, che ha dimostrato di poter lavorare in condizioni di conversione di CO_2 in eccesso del 98% per più di 600 h senza mostrare fenomeni di disattivazione.

In una seconda fase, si è proceduto ad uno studio fondamentale di materiali catalitici operanti a bassa temperatura (a base di Ru) e operanti ad alta temperatura (a base di Ni). Nel caso dei catalizzatori al Ru, è stato ottimizzato il carico della fase attiva, sfruttando la structure-sensitivity della reazione di metanazione, arrivando ad un carico ottimale del 3-5% in peso. Per i catalizzatori a base di Ni sono stati valutati diversi metodi preparativi; in particolare catalizzatori co-precipitati a base di Ni-Al hanno mostrato le migliori performances, permettendo il raggiungimento di carichi di Ni molto elevati ($\text{Ni} > 50\%$ in peso) e mantenendo un'elevata stabilità e selettività.

6 Riferimenti bibliografici

- [1] A. Porta, L. Falbo, C.G. Visconti, L. Lietti, C. Bassano, P. Deiana, *Catal. Today* 343 (2020).
- [2] F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 504–516.
- [3] E. Moioli, R. Mutschler, A. Borsay, M. Calizzi, A. Züttel, *Chem. Eng. Sci.* X 8 (2020) 100078.
- [4] M. Gruber, P. Weinbrecht, L. Biffar, S. Harth, D. Trimis, J. Brabandt, O. Posdziech, R. Blumentritt, *Fuel Process. Technol.* 181 (2018) 61–74.
- [5] L. Falbo, C.G. Visconti, L. Lietti, J. Szanyi, *Appl. Catal. B Environ.* 256 (2019) 117791.
- [6] A.Y. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, P. Chaumette, *25* (1997) 16–25.
- [7] L. Fratalocchi, C.G. Visconti, L. Lietti, N. Fischer, M. Claeys, *Appl. Catal. A Gen.* 556 (2018) 92–103.
- [8] A. Petala, P. Panagiotopoulou, *Appl. Catal. B Environ.* 224 (2018) 919–927.
- [9] P. Panagiotopoulou, *Appl. Catal. A Gen.* 542 (2017) 63–70.
- [10] A. Quindimil, U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, A. Davó-Quiñonero, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, J.A. González-Marcos, A. Bueno-López, J.R. González-Velasco, *Catal. Today* 356 (2020) 419–432.
- [11] J.H. Kwak, L. Kovarik, J. Szanyi, *ACS Catal.* 3 (2013) 2449–2455.
- [12] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 470–478.
- [13] M.D. Porosoff, B. Yan, J.G. Chen, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 62–73.
- [14] Y. Yan, Q. Wang, C. Jiang, Y. Yao, D. Lu, J. Zheng, Y. Dai, H. Wang, Y. Yang, *J. Catal.* (2018).
- [15] J.M.G. Carballo, J. Yang, A. Holmen, S. García-Rodríguez, S. Rojas, M. Ojeda, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 284 (2011) 102–108.
- [16] G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A.J. Van Diilen, K.P. De Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3956–3964.
- [17] D. Beierlein, D. Häussermann, M. Pfeifer, T. Schwarz, K. Stöwe, Y. Traa, E. Klemm, *Appl. Catal. B Environ.* (2019).
- [18] L. Falbo, M. Martinelli, C.G. Visconti, L. Lietti, C. Bassano, P. Deiana, *Appl. Catal. B Environ.* 225 (2018) 354–363.