



Ricerca di Sistema elettrico

## Sintesi, caratterizzazione e prova di catalizzatori di tipo strutturato in forma di monolita per la produzione di Synthetic Natural Gas da carbone

M. Martinelli, C.G. Visconti, L. Lietti, P. Forzatti  
P. Deiana, C. Bassano

## SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E PROVA DI CATALIZZATORI DI TIPO STRUTTURATO IN FORMA DI MONOLITA PER LA PRODUZIONE DI SYNTHETIC NATURAL GAS DA CARBONE

M. Martinelli, C.G. Visconti, L. Lietti, P. Forzatti (Politecnico di Milano)  
P. Deiana, C. Bassano (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: "Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente"

Progetto: B.2 "Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili"

Obiettivo: b. "Studi e sperimentazioni concernenti la produzione di SNG da CO e CO<sub>2</sub>"

Responsabile del Progetto:

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte Dipartimento di Ingegneria del Politecnico di Milano con oggetto : "Sintesi, caratterizzazione e prova di catalizzatori di tipo strutturato in forma di monolite, per la produzione di synthetic natural gas da carbone"

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Claudia Bassano

Responsabile scientifico Politecnico di Milano: Prof. Pio Forzatti

## Indice

SOMMARIO.....	5
1 INTRODUZIONE.....	6
2 TASK A.....	7
<b>ANALISI DI LETTERATURA PER LA REAZIONE DI METANAZIONE .....</b>	<b>7</b>
2.1 INTRODUZIONE .....	7
2.2 REAZIONE .....	7
2.3 CATALIZZATORI .....	8
2.3.1 <i>Nichel</i> .....	9
2.3.2 <i>Metalli nobili</i> .....	10
2.3.2.1 <i>Metodi di preparazione per catalizzatori a base di rutenio</i> .....	11
2.4 CONDIZIONI OPERATIVE .....	12
2.5 CONFIGURAZIONI REATTORISTICHE.....	13
2.6 MECCANISMO DI REAZIONE E CINETICA .....	13
3 TASK B .....	16
<b>ATTIVITÀ SPERIMENTALE DI CARATTERIZZAZIONE E TESTING DI UN CATALIZZATORE COMMERCIALE PER LA METANAZIONE DI CORRENTI CONTENENTI ELEVATE CONCENTRAZIONI CO<sub>x</sub> .....</b>	<b>16</b>
3.1 INTRODUZIONE .....	16
3.2 CARATTERIZZAZIONE .....	16
3.2.1 <i>Miscroscopio elettronico</i> .....	16
3.2.2 <i>Analisi SEM/EDS</i> .....	17
3.2.3 <i>Analisi BET</i> .....	18
3.2.4 <i>Analisi XRD</i> .....	19
3.3 SET-UP PER I TEST DI ATTIVITÀ CATALITICA .....	19
3.3.1 <i>Zona di alimentazione</i> .....	20
3.3.2 <i>Zona di reazione</i> .....	22
3.3.3 <i>Zona di raccolta dei prodotti condensabili</i> .....	23
3.3.4 <i>Zona di Analisi on-line dei prodotti</i> .....	24
3.3.4.1 <i>Valvole campionatrici</i> .....	24
3.3.5 <i>Controllore Logico Programmabile</i> .....	27
3.3.5.1 <i>Livello di Input</i> .....	28
3.3.5.2 <i>Livello di elaborazione</i> .....	28
3.3.5.3 <i>Livello degli Output</i> .....	29
3.3.5.4 <i>Parametri dei blocchi funzione</i> .....	30
3.3.6 <i>Gas cromatografo</i> .....	30
3.3.6.1 <i>Colonna a setacci molecolari CP-Molsieve 5A PT</i> .....	31
3.3.6.2 <i>Colonna PoraPLOT Q PT</i> .....	31
3.3.6.3 <i>Rilevatore a conducibilità termica (TCD)</i> .....	32
3.3.6.4 <i>Camera termostatica</i> .....	32
3.3.7 <i>Procedure sperimentali per la gestione dell'impianto</i> .....	32
3.3.7.1 <i>Caricamento reattore</i> .....	32
3.3.7.2 <i>Prova di tenuta</i> .....	34
3.3.7.3 <i>Attivazione del catalizzatore</i> .....	34
3.3.7.4 <i>Start-up dell'impianto</i> .....	35
3.3.7.5 <i>Analisi dei prodotti di reazione</i> .....	35
3.3.7.6 <i>Shut-down dell'impianto</i> .....	37
3.4 TEST DI ATTIVITÀ CATALITICA.....	37
3.4.1 <i>Transitorio del sistema catalitico</i> .....	39
3.4.2 <i>Stabilità del sistema catalitico</i> .....	40

3.4.3	<i>Effetto della temperatura</i> .....	42
3.4.4	<i>Effetto della GHSV</i> .....	43
3.4.5	<i>Effetto del rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> in alimentazione</i> .....	45
3.4.6	<i>Effetto della diluizione in alimentazione</i> .....	47
4	TASK C .....	49
<b>ATTIVITÀ SPERIMENTALE DI PREPARAZIONE, CARATTERIZZAZIONE E TESTING DI UN CATALIZZATORE MODELLO ....</b>		<b>49</b>
4.1	INTRODUZIONE .....	49
4.2	PREPARAZIONE .....	49
4.3	CARATTERIZZAZIONE .....	49
4.3.1	<i>Analisi BET</i> .....	49
4.3.2	<i>Analisi XRD</i> .....	49
4.3.3	<i>Decomposizione in programmata di temperatura</i> .....	50
4.3.4	<i>Riduzione in programmata di temperatura</i> .....	51
4.4	TEST DI ATTIVITÀ CATALITICA.....	51
4.4.1	<i>Transitorio del sistema catalitico</i> .....	52
4.4.2	<i>Stabilità del sistema catalitico</i> .....	53
4.4.3	<i>Effetto della temperatura</i> .....	55
4.4.4	<i>Effetto della GHSV</i> .....	56
4.4.5	<i>Effetto del rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> in alimentazione</i> .....	58
5	TASK D.....	60
<b>SVILUPPO DI UN MODELLO CINETICO .....</b>		<b>60</b>
5.1	INTRODUZIONE .....	60
5.2	EQUAZIONI CINETICHE PER LA REAZIONE DI SABATIER.....	60
5.3	MODELLO DEL REATTORE .....	61
5.4	REGRESSIONE DEI DATI SPERIMENTALI.....	65
5.5	STUDIO CINETICO .....	67
5.5.1	<i>Regressione</i> .....	67
5.5.2	<i>Simulazione degli effetti</i> .....	69
5.5.2.1	<i>Effetto della temperatura</i> .....	69
5.5.2.2	<i>Effetto della GHSV</i> .....	70
5.5.2.3	<i>Effetto del rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> in alimentazione</i> .....	71
6	CONCLUSIONI.....	73
7	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	74
8	<b>PRESENTAZIONE DEL LABORATORIO DI CATALISI E PROCESSI CATALITICI (LCCP) .....</b>	<b>77</b>

## Sommario

Le attività svolte durante il periodo Ottobre 2014 – Settembre 2015 posso essere suddivise in quattro differenti tasks.

Nel *Task A* è stata condotta una ricerca di letteratura per la reazione di metanazione da CO<sub>2</sub> (reazione di Sabatier) durante la quale ci si è focalizzati su sistemi catalitici a base di nichel e rutenio. E' emerso che i catalizzatori a base di rutenio, oltre ad essere risultati più attivi rispetto a quelli a base di nichel, soprattutto nel range delle basse temperature (250-300°C), sono generalmente preparati con bassi carichi di metallo (0.5-5 wt.%). Quest'ultima proprietà li rende particolarmente idonei per lo sviluppo di sistemi catalitici strutturati in cui la fase attiva è depositata mediante la tecnica di coating. Per questo, nel seguito, è stato approfondito lo studio di tali materiali.

Nel *Task B* un catalizzatore commerciale a base di rutenio, commercializzato sotto forma di pellet cilindrici con distribuzione della fase attiva secondo una geometria egg-shell, è stato macinato e poi testato per la reazione di Sabatier. Il sistema è risultato attivo nel range di temperatura compreso tra i 250°C e i 350°C con conversioni di CO<sub>2</sub> comprese fra 18-80% e selettività a metano prossime al 99%. Analizzando l'effetto di GHSV e del rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> è emerso che le migliori performances sono rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> in alimentazione stechiometrico (4/1 mol/mol) e velocità spaziali comprese tra 1000 e 4000 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>.

Nel *Task C*, impiegando la tecnica wet, e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> come supporto, è stato preparato nei nostri laboratori un catalizzatore supportato con un carico di rutenio pari allo 0.5%. Il catalizzatore è stato testato a differenti temperature, GHSV e rapporti H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Le prestazioni di tale catalizzatore sono state confrontate con quelle del catalizzatore commerciale testato nel task B.

Nel *Task D* è stato sviluppato un modello cinetico in grado di descrivere la velocità di scomparsa dei reagenti ovvero la velocità di formazione dei prodotti. Il modello ottenuto è in grado di descrivere l'andamento dei dati con un errore inferiore al 3%.

## 1 Introduzione

I temi sviluppati nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e il Politecnico di Milano riguardano la sintesi, la caratterizzazione e il testing di catalizzatori per la produzione di *Synthetic Natural Gas* (SNG) da miscele  $\text{CO}_x$  e  $\text{H}_2$ , approfondendo le miscele  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ . Nel dettaglio le attività svolte sono state le seguenti:

### *a) Analisi di letteratura per la reazione di metanazione*

Nella prima fase della ricerca è stata condotta una ricerca bibliografica con lo scopo di definire lo stato dell'arte delle conoscenze e della tecnica relative ai processi di idrogenazione di miscele  $\text{CO}_x$  a metano, focalizzandosi in particolare sulla metanazione da  $\text{CO}_2$ . La ricerca è stata focalizzata in particolare sui sistemi catalitici a base di nichel e rutenio, che ad oggi risultano le fasi attive maggiormente impiegate per i tali processi.

### *b) Attività sperimentale di caratterizzazione e testing di un catalizzatore commerciale per la metanazione di correnti contenenti elevate concentrazioni di $\text{CO}_x$*

ENEA ha fornito al Politecnico di Milano due sistemi catalitici commerciali, uno a base di rutenio, l'altro a base di nichel. Quello a base di rutenio è stato sottoposto, presso i laboratori del Politecnico di Milano, ad un processo di caratterizzazione che include analisi morfologica (area superficiale), diffrazione a raggi X ed analisi SEM/EDS. Il medesimo catalizzatore, dopo essere stato macinato e setacciato, è stato testato in un reattore di laboratorio isoterma e isobara con fluidodinamica di letto a pistone (PFR). In particolare è stato investigato l'effetto delle variabili operative (T, GHSV e rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  in alimentazione) sulla conversione dei reagenti e sulla selettività a metano.

### *c) Attività sperimentale di preparazione, caratterizzazione e testing di un catalizzatore modello*

Note le proprietà e le performances del catalizzatore commerciale a base di Ru, nei laboratori del Politecnico di Milano è stato preparato, mediante impregnazione WET, un catalizzatore avente lo stesso carico di rutenio del sistema commerciale. Come supporto è stata impiegata  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Il sistema catalitico preparato è stato sottoposto ad una caratterizzazione fondamentale che include, tra le altre, analisi morfologica (area superficiale), diffrazione a raggi X e riduzione in programmata di temperatura. Il sistema catalitico preparato è stato poi testato nella idrogenazione delle  $\text{CO}_2$  operando in un reattore a letto fisso. Durante i test di attività è stato investigato l'effetto delle condizioni operative (T, GHSV e  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  in alimentazione) sulla conversione di  $\text{CO}_2$  e sulla selettività a metano. Infine le performance catalitiche ottenute sono state confrontate con quelle del catalizzatore commerciale testato nel precedente punto b.

### *d) Sviluppo di un modello cinetico*

I dati raccolti nel task c sono stati impiegati per lo sviluppo di un modello cinetico. Il modello considerato si basa su un'espressione cinetica di tipo empirico. La regressione dei dati sperimentali mediante l'ausilio di un opportuno codice di calcolo scritto in linguaggio Fortran® ha consentito la stima dei parametri cinetici (fattore pre-esponenziale, energia d'attivazione ed ordini di reazione). Il modello ottenuto descrive molto accuratamente tutti i dati raccolti.

## 2 TASK A

### *Analisi di letteratura per la reazione di metanazione*

#### 2.1 Introduzione

La reazione di metanazione della  $CO_2$  è nota anche come **reazione di Sabatier**, dal nome del chimico belga che nei primi anni del Novecento investigò l'idrogenazione della molecola di  $CO_2$  utilizzando un catalizzatore a base di nichel [1]. Questa reazione ha acquisito un rinnovato interesse solo di recente per le sue potenzialità in ambito di stoccaggio chimico dell'energia e contemporanea riduzione delle emissioni di  $CO_2$ .

#### 2.2 Reazione

La reazione di Sabatier (eq.1.1) è una reazione catalitica esotermica e reversibile, i cui prodotti sono metano (talvolta indicato con l'acronimo SNG, *Synthetic Natural Gas*) e acqua:



Il calore di reazione è di  $\Delta H_R^0(298K) = -164 \text{ kJ/mol}$ , mentre il  $\Delta G_R^0(298K) = -113.5 \text{ kJ/mol}$ . Ciò indica che la reazione è fortemente esotermica e spontanea a temperatura ambiente, quindi favorita dalla termodinamica.

Come mostrato in Figura 1.1, il  $\Delta G_R^0$  aumenta significativamente con la temperatura e diventa positivo a temperature intorno ai  $500^\circ C$ ; al di sopra di questa temperatura, dunque, la reazione favorita diventa quella inversa rispetto alla (1.1), ossia la reazione di reforming del metano. Dal punto di vista termodinamico dunque è preferibile, al fine di ottenere elevate conversioni di  $CO_2$ , operare a basse temperature. Questo, però, significa limitare la cinetica, che invece è favorita ad alte temperature (legge di Arrhenius); Per questo è necessario operare la reazione in presenza di un opportuno catalizzatore. Le reazioni parassite che hanno luogo durante il processo di metanazione della  $CO_2$  e che non possono essere trascurate sono la reazione di Reverse Water Gas Shift (eq.1.2) e l'idrogenazione del CO (eq.1.3) che



Un aspetto estremamente importante è la gestione termica del processo, sia per sfruttare al meglio il calore sviluppato dalla reazione, sia per evitare innalzamenti di temperatura che possono danneggiare il catalizzatore e dare luogo a *runaway* termico.

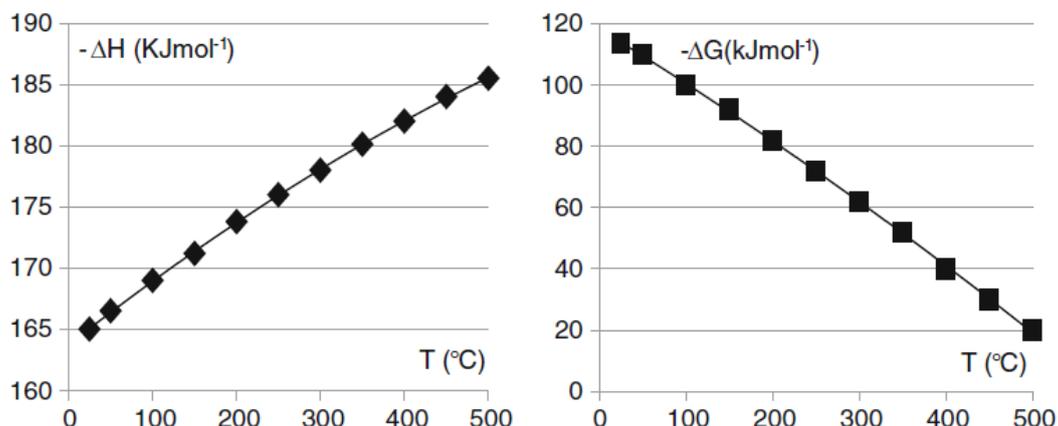


Figura 1.1. Entalpia di reazione e energia libera di Gibbs tra 25°C e 500°C

### 2.3 Catalizzatori

Come detto la reazione di metanazione richiede un opportuno catalizzatore per procedere a velocità di interesse industriale. Tutti i metalli del VIII gruppo della tavola periodica sono noti per essere attivi nell'idrogenazione della CO<sub>2</sub>. Spesso, essi sono supportati su ossidi refrattari (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>), così da massimizzarne la dispersione. Dalla letteratura emerge che la più elevata selettività a metano si ottiene per i sistemi catalitici a base di Ru, mentre essa poi decresce progressivamente nell'ordine Ni, Co, Fe. In quest'ultimo caso il principale prodotto è CO [3]. Ciò nonostante, il catalizzatore più largamente studiato è il sistema Ni supportato [4].

La fase attiva nella reazione di metanazione è costituita da Ru, Ni, Co e Fe nella loro forma metallica. Tuttavia, le performance catalitiche dei sistemi supportati sono notevolmente influenzate dalla natura e dalle proprietà del supporto. Infatti, a seconda del supporto scelto è possibile: (i) migliorare la dispersione della fase attiva, (ii) diminuire la formazione di fasi spinello (costituite da supporto e fase attiva) inattivo e (iii) modificare la riducibilità della fase attiva[5].

Come tutti i sistemi catalitici, anche i catalizzatori per la metanazione devono essere attivi per tempi di marcia prolungati. Tuttavia è noto che essi sono soggetti a disattivazione, le cui principali cause sono [2]:

- Sintering;
- Deposito carbonioso;
- Avvelenamento (zolfo).

Come già detto, il controllo di temperatura nei reattori di metanazione è estremamente delicato; una buona gestione del calore di reazione contribuisce a preservare le proprietà del catalizzatore. Ad alte temperature, infatti, il catalizzatore subisce sinterizzazione, fenomeno per cui i cristalliti di fase attiva si aggregano con riduzione della dispersione.

Un altro meccanismo di disattivazione è dovuto all'eccessivo accumulo di specie carboniose sul catalizzatore [6,7]; questo fenomeno è anche influenzato dalle condizioni operative, in particolare è stato riportato che esso è amplificato quando il carico di fase attiva è alto e quando il flusso di idrogeno in alimentazione è basso [8].

Lo zolfo, solitamente presente nell'alimentazione sotto forma di  $H_2S$ , è il più forte veleno per i catalizzatori di metanazione. Infatti, pochi ppm di questo composto nella carica possono causare una considerevole riduzione di attività. E' riportato che la perdita di attività può essere dovuta sia alla diminuzione di  $H_2$  adsorbito sulla superficie catalitica, sia alla riduzione nella velocità di attivazione (dissociazione) di CO. Oltre allo zolfo, altri veleni possono essere metalli e alogenuri.

Di seguito sono approfonditi i principali catalizzatori per la reazione di metanazione, ossia i sistemi a base di nichel e quelli a base di metalli nobili.

### 2.3.1 Nichel

L'idrogenazione della  $CO_2$  su catalizzatori a base di nichel supportati su ossidi ad elevata area superficiale è stata studiata nel dettaglio già intorno agli anni '80 da Bartholomew *et al* [9]. Questi autori hanno investigato differenti supporti come  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  ed hanno concluso che le migliori performance si ottengono con  $TiO_2$ , dove le interazioni metallo-supporto sono le più elevate.

Oltre ai supporti più tradizionali, sono stati studiati altri sistemi quali  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Ce_xZr_yO_2$ . Chang *et al.* [10,11] hanno proposto come miglior supporto la silice amorfa RHA (Rice Husk Ash), che è caratterizzata da alta area superficiale ( $125-132\ m^2/g$ ) e porosità. Gli autori hanno confrontato le performance di nanoparticelle di nichel (0.86%-19.2%wt.%) supportate su silice amorfa RHA con quelle supportate su gel di silice o silice pirogenica ed hanno ottenuto la più elevata frequenza di turnover per il catalizzatore supportato su silice amorfa [11]. Il diverso comportamento è stato ricondotto alle differenze fra le aree superficiali e il diametro dei pori dei due supporti.

La silice amorfa è stata anche utilizzata per la preparazione di supporti misti silico-alluminati ( $Ni/RHA-Al_2O_3$ ), poi additivati di nichel al 4% in peso. E' stato trovato che in tali sistemi, l'attività di idrogenazione diminuisce al crescere del contenuto di alluminati. Ciò significa che i siti acidi non sono gli unici responsabili della reazione [12]. Inoltre per questi sistemi si è osservata una forte interazione tra metallo e supporto e in questo modo è stata spiegata la maggiore attività catalitica rispetto ai sistemi  $Ni/SiO_2-Al_2O_3$ ; La forte interazione, infatti, sarebbe la causa della maggiore dispersione del metallo sul supporto [13].

Anche la zirconia è stata studiata come supporto a cause delle sue proprietà acido/base e della sua capacità di adsorbimento della  $CO_2$ . Perkas *et al.* hanno inoltre *dopato* la zirconia con cationi di Ce o Sm [14], composti che incrementano notevolmente sia area superficiale che volume poroso del supporto.

I sistemi binari Zr-Ce sono stati studiati nel dettaglio anche da Ocampo *et al.* (15% wt.  $Ni/Ce_{0.72}Zr_{0.28}O_2$ ) [15]. L'alta capacità di stoccaggio di ossigeno e l'abilità a promuovere la dispersione del metallo rendono questo supporto altamente performante. Inoltre, la presenza di cationi di Ni incorporati nella struttura del supporto diminuisce il rischio di sinterizzazione.

Infine, un altro catalizzatore con elevata attività è il nichel RANEY®, sistema caratterizzato da ottima stabilità termica e strutturale ed elevata area superficiale [16].

Il nichel è caratterizzato da un basso costo, ma richiede elevate temperature per attivarsi, condizioni in cui, a causa del sintering, la stabilità e la durata del catalizzatore vengono compromesse. Conseguentemente, numerosi studi sono stati effettuati per incrementarne l'attività anche nel range delle basse temperature (per esempio testando il nichel RANEY®), ma la formulazione del catalizzatore deve essere ancora ottimizzata [17]. Il principale problema a basse temperature è l'interazione tra le particelle di metallo con il CO e la conseguente formazione di carbonili di nichel, che determinano una progressiva riduzione dell'attività catalitica [18].

### 2.3.2 Metalli nobili

I metalli nobili (in particolare rutenio, palladio, platino) mostrano maggiore reattività e stabilità rispetto al nichel [19].

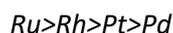
Vista la sua capacità di dissociare la molecola di idrogeno, il **palladio** è potenzialmente attivo nella metanazione di CO<sub>2</sub>. A prova di ciò a 450°C, un catalizzatore Pd-Mg/SiO<sub>2</sub> con carico di palladio 6.2% in peso, ha mostrato elevata selettività a metano (>95%) e una conversione circa del 59% [20]. E' stato verificato come l'aggiunta di magnesio al sistema incrementa notevolmente l'attività. A parità di carico e condizioni operative, il sistema Pd/SiO<sub>2</sub> presenta infatti una conversione del 40.8% ed una selettività a metano molto bassa (10.4%): la maggior parte della CO<sub>2</sub> convertita va infatti a dare CO (89.6%).

Recentemente sono stati anche studiati sistemi catalitici a base di **platino** supportati su nanotubi di titania ad elevata area superficiale (187 m<sup>2</sup>/g) [21]. Questo sistema è in grado di adsorbire una grande quantità di CO<sub>2</sub> grazie alla struttura tubolare ed all'elevata area superficiale. E' stato trovato che tale sistema ha elevate selettività e buona attività a basse temperature (177°C).

Il **rutenio**, tuttavia, mostra le prestazioni migliori. Infatti, in condizioni stazionarie, la velocità di reazione osservata per un sistema a base di Ru con un alto carico (15%wt. Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) è circa dieci volte superiore rispetto a quella che si può ottenere con un catalizzatore a base di nichel [22]. Inoltre, a differenza del nichel che risulta attivo a temperature intorno ai 300-500°C, il rutenio può operare anche in condizioni più blande e con carichi decisamente inferiori [23,24].

Il rutenio ha le migliori performances anche in termini di selettività a metano. A conferma di ciò Panagiotopoulou et al. [25] confrontando la reattività di diversi metalli nobili nella metanazione di CO e CO<sub>2</sub>, hanno evidenziato che l'attività più alta si riscontra per i catalizzatori a base di Ru e Rh, mentre metalli come Pt e Pd tendono a promuovere maggiormente la reazione di RWGS. Il palladio risulta il metallo con la più bassa conversione di CO<sub>2</sub> e con la più bassa selettività a metano.

In estrema sintesi, confrontando le performances dei diversi metalli nobili (supportati su γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), tali autori hanno concluso che, a parità di supporto, la TOF (*Frequenza di Turnover*) ha il seguente andamento:



Il rutenio è infatti due o tre volte più attivo rispetto al rodio, e più attivo di due ordini di grandezza rispetto a platino e palladio. Risultati simili sono stati ottenuti anche da Leitenburg et al. [26] in un confronto tra sistemi catalitici supportati su CeO<sub>2</sub> sempre per idrogenazione della CO<sub>2</sub> (in termini di velocità di reazione Ru > Rh >> Ir ≅ Pd > Pt).

L'effetto del supporto sull'attività catalitica del rutenio è stata investigata da Kowalczyk et al. [27]. Infatti, per i catalizzatori a base di rutenio la dispersione del metallo e l'interazione supporto-metallo, che dipende dalla natura del supporto stesso, sono parametri determinanti. Kowalczyk et al. [27] riportano seguente ordine di attività in termini di TOF:



La scarsa attività per i sistemi supportati su carbonio è dovuta al fatto che una parte del supporto ricopre le particelle di fase attiva riducendo conseguentemente il numero di siti attivi [27].

Panagiotopoulou et al. [28] riportano invece che TiO<sub>2</sub> mostra le prestazioni migliori in termini di TOF, seguita da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> e YSZ, mentre i sistemi supportati su silice sono praticamente inattivi. Nello stesso lavoro gli autori studiano anche l'effetto del carico di rutenio (0.5-5 wt%). Gli autori riportano che aumentando il carico i sistemi sono attivi già a basse temperature e la conversione incrementa.

Infine è riportato che la reazione di metanazione è fortemente sensitiva alla dimensione delle particelle di fase attiva. Secondo alcuni l'attività aumenta all'aumentare del carico di rutenio, ovvero all'aumentare delle dimensioni dei cristalliti, mentre altri lavori suggeriscono che l'attività del sistema aumenti diminuendo il diametro delle particelle, e quindi favorendo una maggiore dispersione [29].

Viste le potenzialità dei sistemi catalitici a base di rutenio, ovvero la loro elevata attività nel range di bassa temperatura (250-350°C), questo sistema è stato prescelto come quello da studiare nell'ambito di questo lavoro.

Di seguito verranno presentati i più significativi metodi di preparazione dei catalizzatori a base di rutenio.

### *2.3.2.1 Metodi di preparazione per catalizzatori a base di rutenio*

In primo luogo i precursori impiegati per la preparazione del catalizzatore sono:

- $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Il precursore cloruro, più economico, presenta però alcune problematiche, di cui si parlerà nel seguito. In alternativa è possibile utilizzare  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  che, pur avendo un costo leggermente superiore, non presenta gli svantaggi strettamente legati al cloro.

Il metodo di preparazione più diffuso è l'impregnazione, che può essere dry (anche nota come tecnica IWI, Incipient Wetness Impregnation) [29-31] oppure wet (WI, Wet Impregnation) [32]. Nei metodi di impregnazione il supporto è contattato con una soluzione contenente il sale precursore della fase attiva. Nella IWI si utilizza un volume di soluzione pari al volume poroso del supporto, mentre nel caso della WI la soluzione è in eccesso ed il contattamento avviene per immersione del supporto nella soluzione. Indipendentemente dal metodo di impregnazione scelto, una volta impregnato il supporto, il materiale ottenuto subisce un processo di essiccamento a 80-100°C ed infine una fase di calcinazione.

Altri metodi di preparazione adatti sono la precipitazione [33], il metodo spray [34], la Chemical Reduction con etilenglicole [35] o la riduzione ad ultrasuoni [36]; quest'ultimo metodo consente di ottenere sia il rutenio nella forma ridotta sia cristalliti piccoli con conseguente miglioramento della dispersione della fase attiva. Degna di nota è anche la preparazione di nanoparticelle di Ru disperse su  $\text{TiO}_2$  secondo il Barrel Sputtering Method [29]. Tale metodo ha portato infatti a catalizzatori con una resa a metano del 100% già 160 °C.

La calcinazione è uno step critico nella preparazione dei sistemi catalitici a base di rutenio, specialmente quando il precursore è rutenio cloruro. In tale fase, infatti, si possono formare ossidi di rutenio come  $\text{RuO}_4$  o ossicloruri (se il precursore è del tipo  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), composti volatili e instabili [30,37]. Per questo motivo le temperature di calcinazione generalmente non superano i 400-450°C.

Detto questo durante la fase di calcinazione è fondamentale decomporre i cloruri che, se non rimossi, potrebbero compromettere l'attività catalitica dei sistemi catalitici preparati [38]. Pertanto la temperatura di calcinazione scelta deve essere un compromesso tra quella in grado di garantire una totale decomposizione del precursore e quella che consenta l'ottenimento di un ossido di rutenio stabile. Tuttavia vista la delicatezza di tale ottimizzazione, in alcuni casi, si preferisce non calcinare così da evitare la formazione di ossicloruri di rutenio, che può avvenire a basse temperature [37].

Altri autori riportano che è preferibile effettuare i trattamenti termici in  $\text{O}_2$  in quanto si ottiene una maggiore dispersione del metallo [39].

Per quanto riguarda l'attivazione del sistema, è necessario operare ad una riduzione affinché il rutenio si formi nella sua fase attiva, cioè quella metallica [40]. La riduzione avviene generalmente *in situ* espondendo il catalizzatore ad un flusso di H<sub>2</sub> puro [27,29,31,37,41] a temperature tra i 320°C e i 500°C.

## 2.4 Condizioni operative

Le temperature di esercizio necessarie per rendere attivi i catalizzatori a base di rutenio sono comprese tra i **250°C** e i **400°C**. In queste condizioni la reazione di metanazione non presenta forti vincoli termodinamici. E' dunque possibile operare in regime cinematicamente controllato. Non si opera a temperature maggiori di 400°C per evitare sia problemi di disattivazione del catalizzatore, sia di incorrere in vincoli termodinamici che limitino la conversione di CO<sub>2</sub>. Inoltre, ad elevate temperature favoriscono le reazioni parassite. A prova di ciò, Farrauto *et al.* [30] mostrano come le temperature di esercizio in cui si ottiene la massima conversione siano intorno ai 300°C (Figura 1.2). Operando al di sopra di questa temperatura le reazioni di RWGS e di Steam Reforming, entrambe endotermiche, vengono favorite a scapito della conversione di CO<sub>2</sub> e della selettività a metano.

Per quanto riguarda le velocità spaziali, in letteratura sono riportati esperimenti condotti a valori compresi tra **4270** e **84000 h<sup>-1</sup>**. Come intuitivo, un aumento di velocità spaziale comporta una diminuzione della conversione di CO<sub>2</sub>, a causa della riduzione del tempo di contatto. Inoltre, come evidenziato in Figura 1.2, maggiore è la velocità spaziale più la selettività a metano decresce, a scapito di quella a CO [30].

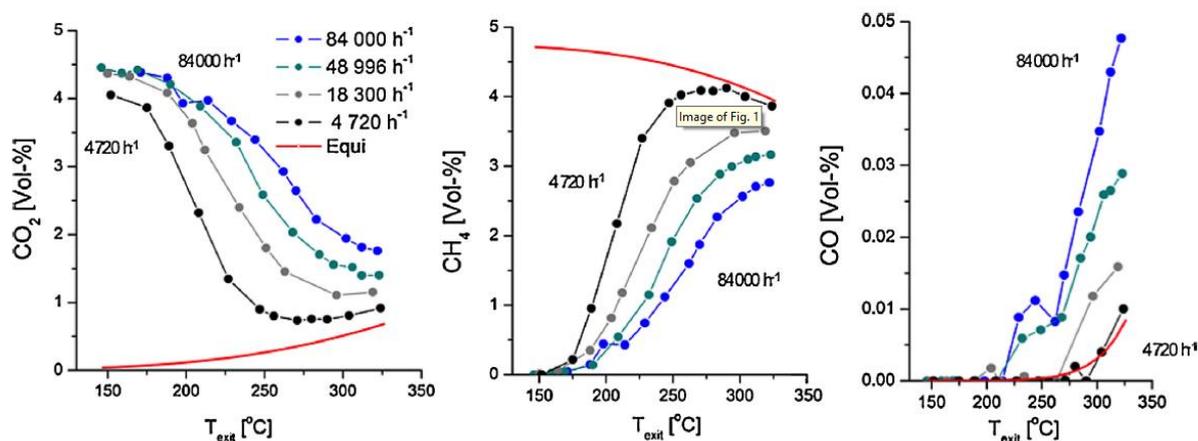


Figura 1.2. Andamento della concentrazione di prodotti e reagenti al variare di temperatura e GHSV [30]

Vista la stechiometria del processo, ed in particolare visto il fatto che la reazione avviene con diminuzione del numero di moli, la pressione sposta l'equilibrio verso i prodotti di reazione. Nella maggior parte degli impianti di laboratorio si opera però a pressione atmosferica per una questione legata soprattutto ad una maggiore gestibilità del processo [30].

L'alimentazione è generalmente costituita solitamente da anidride carbonica e idrogeno in rapporto stechiometrico (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol), spesso diluiti con un inerte, per esempio elio [30].

## 2.5 Configurazioni reattoristiche

Per quanto riguarda le scelte reattoristiche industriali, è comune ritenere che la soluzione migliore sia l'utilizzo di una serie di **reattori adiabatici**, solitamente in numero compreso tra 2-5, **con raffreddamenti intermedi** e, ove necessario, con ricircolo del gas non reagito [42]. La scelta di più strati adiabatici con raffreddamenti consentirebbe infatti di approssimare il profilo termico ottimale così da operare sempre con la massima velocità di reazione possibile. Tali reattori possono però comportare l'innalzamento troppo elevato della temperatura del catalizzatore, il che può portare alla sinterizzazione del catalizzatore [43], e ad una rapida disattivazione.

Da questo punto di vista i **reattori a letto fluidizzato** hanno il grande vantaggio di avere condizioni omogenee di concentrazione e temperatura, grazie all'ottima miscelazione: risultano perciò più gestibili dal punto di vista del controllo termico. È possibile utilizzare un singolo reattore con un design molto semplice ed operare un raffreddamento del sistema [44]. Uno degli svantaggi di questa configurazione è l'elevato stress meccanico del catalizzatore, che può causare fenomeni di erosione e frantumazione del catalizzatore e, conseguentemente, la sua disattivazione [43]. Un altro svantaggio dei reattori a letto fluidizzato potrebbe essere la conversione non completa di CO<sub>2</sub> causata dal fenomeno del *bubbling*. La velocità del gas in questo reattore è dunque un parametro delicato: se troppo bassa, infatti, viene meno la fluidizzazione, se invece troppo elevata porta all'erosione delle particelle di solido.

Un'ulteriore possibilità è rappresentata dai **reattori trifasici** [45,46], anche detti reattori slurry. Tali reattori sono riempiti con una fase liquida, nella quale le particelle solide di catalizzatore sono sospese insieme al flusso di gas reagente. Questa miscelazione permette un buon contattamento tra le fasi gas e solida ed un buon controllo termico. Il calore di reazione riesce ad essere completamente sottratto ed il reattore opera in condizioni pressoché isoterme. Gli aspetti critici di questa configurazione sono legati alle resistenze di mass transfer liquido-gas e alla decomposizione ed evaporazione del liquido in sospensione [45].

I **reattori strutturati ad elevata conducibilità termica** sono stati infine proposti per affrontare i tipici problemi del reattore a letto fisso, in particolare gli hot spot e le elevate perdite di carico. Grazie alla particolare struttura interna monolitica, questi reattori offrono un ottimo scambio termico radiale, in quanto il materiale di cui sono fatti (generalmente una lega metallica) presenta un'elevata conducibilità. La struttura monolitica permette al reattore di essere compatto, ma nello stesso tempo di avere un elevato rapporto area su volume. In questo caso le possibili criticità sono l'inserimento del catalizzatore all'interno della struttura monolitica e la difficoltà a sostituire il catalizzatore disattivato. Recentemente sono però state proposte delle efficaci soluzioni a tali problemi.

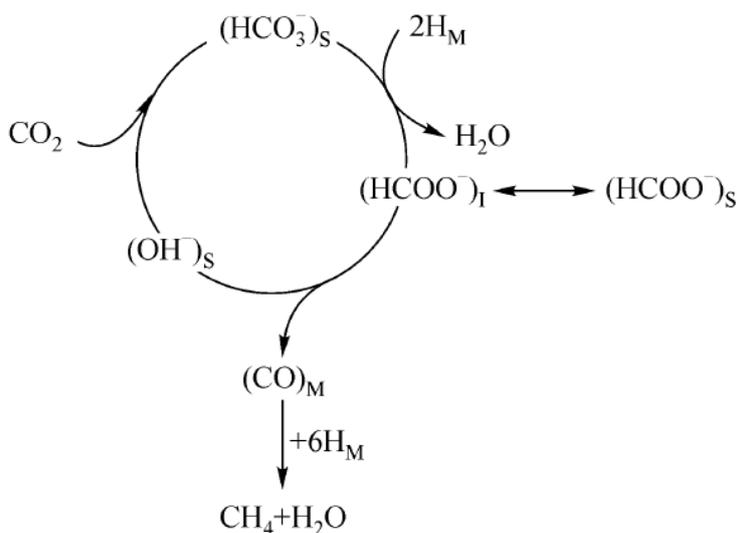
## 2.6 Meccanismo di reazione e cinetica

Sebbene la metanazione di CO<sub>2</sub> sia una reazione ben nota, il meccanismo è ancora dibattuto. Vi sono diverse opinioni riguardo la natura degli intermedi coinvolti nel rate determining step e nella formazione del metano.

I meccanismi di reazione proposti sono essenzialmente due. Il primo ipotizza che la CO<sub>2</sub> si converta a CO per poi reagire con H<sub>2</sub> secondo i meccanismi di reazione tipici della metanazione da CO [47]. La seconda teoria prevede l'idrogenazione diretta della CO<sub>2</sub> a metano senza formazione di CO come intermedio [48].

Peraltro bisogna ricordare che anche per il meccanismo di metanazione da CO vi sono ancora discussioni aperte; Stessa cosa vale per la cinetica del processo. E' stato proposto che il rate determining step sia la formazione dell'intermedio CH<sub>x</sub>O e la sua successiva interazione con l'idrogeno oppure la formazione di carbonio adsorbito dalla dissociazione del CO e la sua idrogenazione [49,50].

Marwood *et al.* hanno condotto uno studio cinetico su un catalizzatore Ru/TiO<sub>2</sub> utilizzando la spettroscopia ad infrarossi ed uno spettrometro di massa [47]. Gli autori hanno ottenuto informazioni circa l'evoluzione nel tempo della concentrazione dei composti gassosi e delle specie superficiali, il che ha permesso di identificare le specie attive coinvolte nel meccanismo. È stato proposto un meccanismo di reazione che prevede la formazione del formiato attraverso specie carbonato (Figura 1.3). I formiati decomporrebbero poi a dare monossido di carbonio e gruppi idrossilici. Il primo è un intermedio chiave in quanto la sua idrogenazione porta alla formazione di metano. Il secondo rimane fortemente legato al supporto, ed è in grado di attivare la molecola di CO<sub>2</sub>.



S: the support, M: the metal, I: the metal-support interface

Figura 1.3. Schema del meccanismo di reazione proposto da Marwood et al. [47]

Myschenkova *et al.* hanno studiato il meccanismo e la cinetica di metanazione della CO<sub>2</sub> sia per i catalizzatori a base di rame che per quelli a base di nichel [51]. Sul catalizzatore rame si è riscontrata solo la presenza di CO e H<sub>2</sub>O. E' stato verificato come la CO<sub>2</sub> venga fortemente adsorbita su questi catalizzatori, tanto da indurre un effetto inibitorio sulla velocità di reazione. Contrariamente, per il catalizzatore a base di nichel, questo effetto di inibizione non è stato riscontrato.

Peebles *et al.* [52] riportano che per un catalizzatore a base di nichel le energie di attivazione per le reazioni di formazione di metano e di CO sono rispettivamente 88.7 kJ/mol e 72.8-82.4 kJ/mol. L'energia di attivazione e la velocità di reazione per la formazione di metano da CO<sub>2</sub> sono valori molto simili a quelli che si osservano per la metanazione di CO alle stesse condizioni operative. Questi risultati fanno pensare ad un meccanismo per cui la CO<sub>2</sub> si converta inizialmente a CO e poi in metano.

Utilizzando la teoria ASED-MD (atom superposition and electron delocalization–molecular orbital) applicata ad un catalizzatore a base di nichel Choe *et al.* [53] hanno proposto il seguente schema di reazione (eq.1.4-1.9):





Questi step elementari possono essere riassunti in due importanti fasi: la formazione del carbonio e la sua metanazione. Per il meccanismo di formazione del carbonio le energie di attivazione calcolate sono 1.27 eV per la dissociazione di CO<sub>2</sub> e 2.97 eV per la dissociazione di CO; mentre per il meccanismo di idrogenazione del carbonio sono 0.72 eV per la formazione di CH<sub>ads</sub>, 0.52 eV per CH<sub>2ads</sub> e 0.5 eV per il metano. In questo lavoro, la dissociazione del CO è stata identificata come *rate determining step* del processo.

Jacquemin *et al.* hanno invece approfondito il meccanismo di reazione su un catalizzatore Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [54]. Nelle analisi allo spettrometro di massa l'unica specie osservata è il metano. Esperimenti DRIFT hanno osservato che la CO<sub>2</sub> si adsorbe in maniera dissociativa in CO e ossigeno.

## 3 TASK B

### **Attività sperimentale di caratterizzazione e testing di un catalizzatore commerciale per la metanazione di correnti contenenti elevate concentrazioni CO<sub>x</sub>**

#### 3.1 Introduzione

L'analisi di letteratura condotta nel Task 1 ha evidenziato come i catalizzatori a base di rutenio, oltre ad essere più attivi rispetto a quelli a base di nichel soprattutto nel range delle basse temperature (250-300°C), siano generalmente preparati con bassi carichi (0.5-5 wt.%). Quest'ultima proprietà li rende idonei se si è interessati a sviluppare dei sistemi strutturati su cui la fase attiva sia depositata mediante la tecnica di coating. Per questo, come già commentato in precedenza, si è optato per approfondire lo studio dei sistemi catalitici a base di Ru.

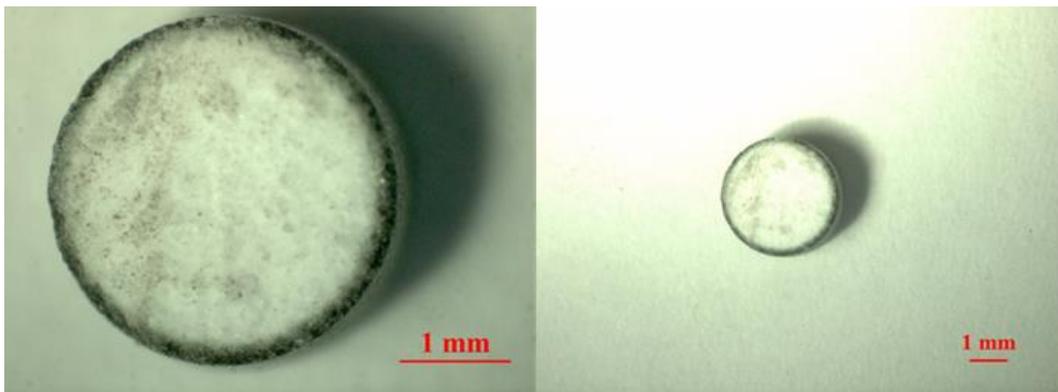
#### 3.2 Caratterizzazione

Il catalizzatore commerciale a base di rutenio, fornito da ENEA e caratterizzato dalla seguente nomenclatura **0.5% wt. Ru/AT R 4871 Dry Reduced (Engelhard)**, si presenta nella forma di pellet cilindrici di colore grigio fumo e con un diametro della sezione pari a 3.2 mm. Il sistema è stato caratterizzato mediante analisi morfologica (area superficiale), diffrazione a raggi X, analisi al microscopio elettronico ed analisi SEM/EDS.

##### 3.2.1 Microscopio elettronico

Osservando la sezione trasversale (Figura 2.1) si nota visibilmente che l'interno del pellet è di colore bianco. Il diametro della sezione misura 3.14 mm, mentre lo spessore dello strato esterno è di 0.13-0.19 mm. Questa è una tipica configurazione egg-shell: la parte interna è costituita dal solo supporto,  $\gamma$ -allumina, mentre lo strato più scuro è il supporto impregnato con la fase attiva.

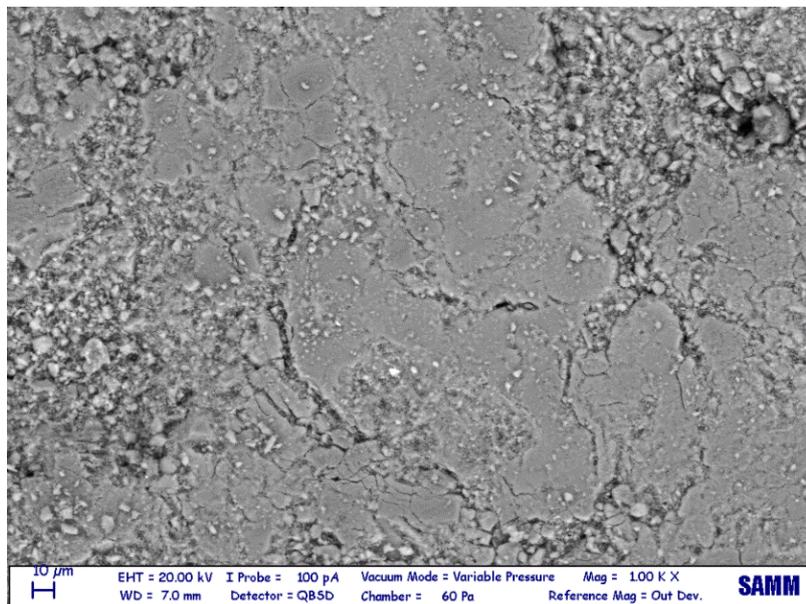
Noto il carico dichiarato (0.5 wt.%), riferito all'intero pellet, e le dimensioni dello strato esterno e del pellet, si può calcolare il carico di rutenio sullo strato esterno che risulta pari al 2-4 wt.%.



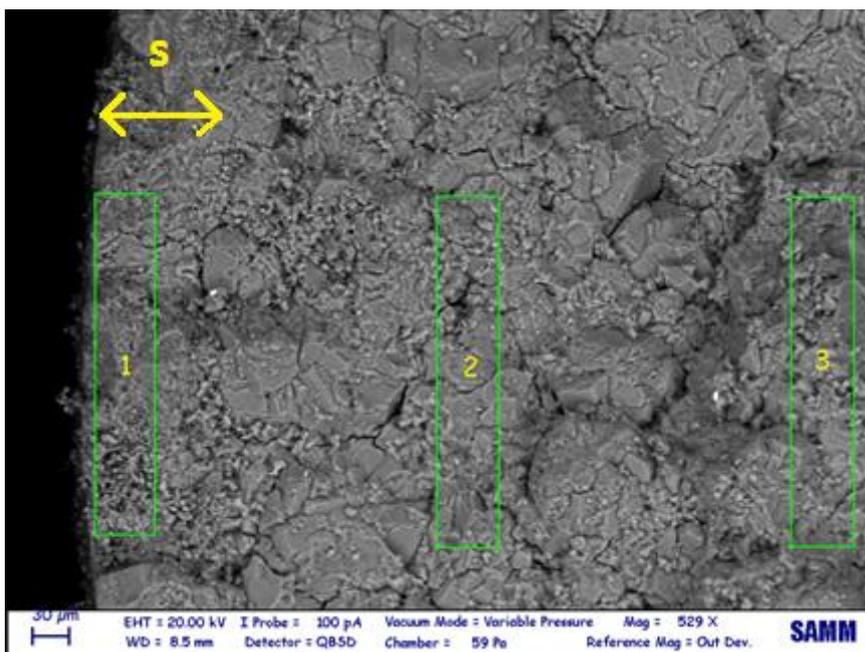
**Figura 2.1. Sezione trasversale al microscopio ottico per il campione commerciale**

### 3.2.2 Analisi SEM/EDS

La Figura 2.2 mostra una scansione della superficie esterna del pellet ottenuta dall'analisi SEM, mentre in Figura 2.3 è riportata la sezione trasversale lungo la cui direzione radiale è stato stimato il carico di rutenio.



**Figura 2.2. Micrografia SEM per la superficie del campione commerciale**



**Figura 2.3. Micrografia SEM della sezione trasversale del campione commerciale e le aree in cui si sono effettuate le analisi EDS**

I risultati ottenuti dalle analisi EDS sono riportate in Tabella 1. Si osserva che la parte più interna del pellet è caratterizzata da un carico di metallo quasi nullo (*Area 2 ed Area 3*), mentre la superficie esterna e l'*Area 1* hanno un carico rispettivamente pari a 4.57 wt.% e a 2.1 wt.%.

**Tabella 2.1. Distribuzione del carico di rutenio per il catalizzatore commerciale**

Zona	wt.% Ru
Superficie	4.57
Area 1	2.1
Area 2	0.08
Area 3	0.18

### 3.2.3 Analisi BET

I principali risultati ottenuti dall'analisi BET sono riportati in Tabella 2.2.

**Tabella 2.2. Risultati dell'analisi BET per il catalizzatore commerciale**

$A_s [m^2/g]$	$V_p [cm^3/g]$	$D_p [Å]$
107	0.24	66

Il campione, identificato con la sigla **Engelhard 4871**, è stato utilizzato in alcuni lavori di letteratura dai quali è possibile ottenere delle informazioni sulle proprietà morfologiche. Questo catalizzatore è stato utilizzato in uno studio cinetico sull'ossidazione del tricloroetano [55]. In questo lavoro, in seguito ad alcune analisi di caratterizzazione, si riporta: un'area superficiale di 118 m<sup>2</sup>/g, un volume poroso di 0.5 cm<sup>3</sup>/g e un diametro medio dei pori di 168 Å. Mentre in un altro lavoro relativo all'ossidazione parziale dell'alcol benzilico a dare benzaldeide è su riportata un'area superficiale di 96 m<sup>2</sup>/g e una dispersione della fase attiva del 7% [56,57].

Il valore dell'area superficiale ottenuta è confrontabile con quanto riportato in letteratura.

### 3.2.4 Analisi XRD

In Figura 2.4 è riportato il diffrattogramma ottenuto per il campione commerciale. I riferimenti in blu corrispondono ai picchi di RuO<sub>2</sub>, mentre quelli rossi indicano i picchi associati al supporto,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

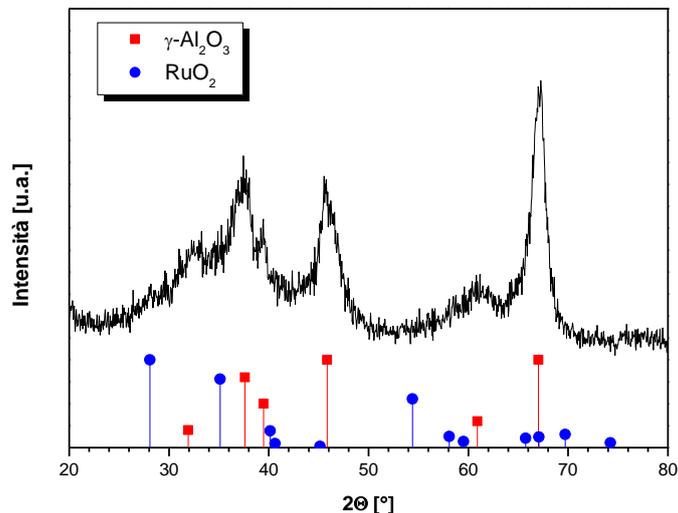


Figura 2.4. XRD del catalizzatore commerciale

Dagli XRD è chiaramente visibile come tutti i picchi presenti corrispondano a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La fase cristallina dell'ossido di rutenio non è visibile, ciò potrebbe essere imputato al basso carico del metallo e ad un'elevata dispersione dei micro-cristalliti di rutenio, anche se per valutare quest'ultima sarebbero necessarie misure di chemisorbimento.

### 3.3 Set-up per i test di attività catalitica

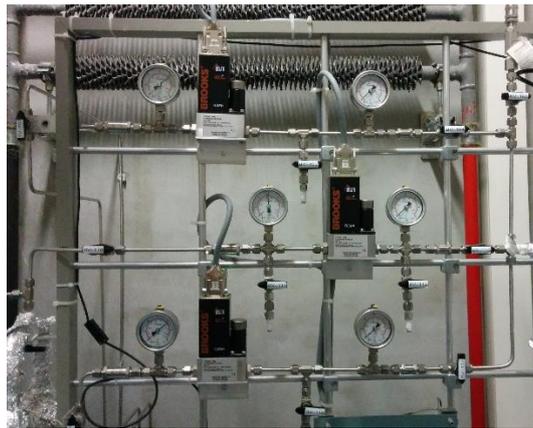
L'impianto "SNG Low Pressure" (Figura 2.5) può essere diviso schematicamente in quattro aree: zona di alimentazione, zona di reazione, zona di raccolta dei prodotti condensabili e zona di analisi on-line dei prodotti.



**Figura 2.4. Impianto “SNG Low Pressure”**

### 3.3.1 Zona di alimentazione

La zona di alimentazione (Figura 2.5) è costituita da tre linee attraverso le quali è possibile alimentare indipendentemente all’impianto l’idrogeno, la miscela reagente ( $H_2/CO_2$ ,  $H_2/CO$  o  $H_2/CO/CO_2$ ) e l’azoto (od eventualmente una miscela 2%  $O_2$  in elio). La miscela reagente e l’azoto provengono, mediante linee ad alta pressione, da bombole di stoccaggio da 50 e 40 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 a pressione atmosferica, sulle linee di alta pressione sono previsti due differenti stadi di riduzione, un primo alta-media (dalla pressione di bombola a 20 barg) e un secondo media-bassa (da 20 barg a 5 barg).

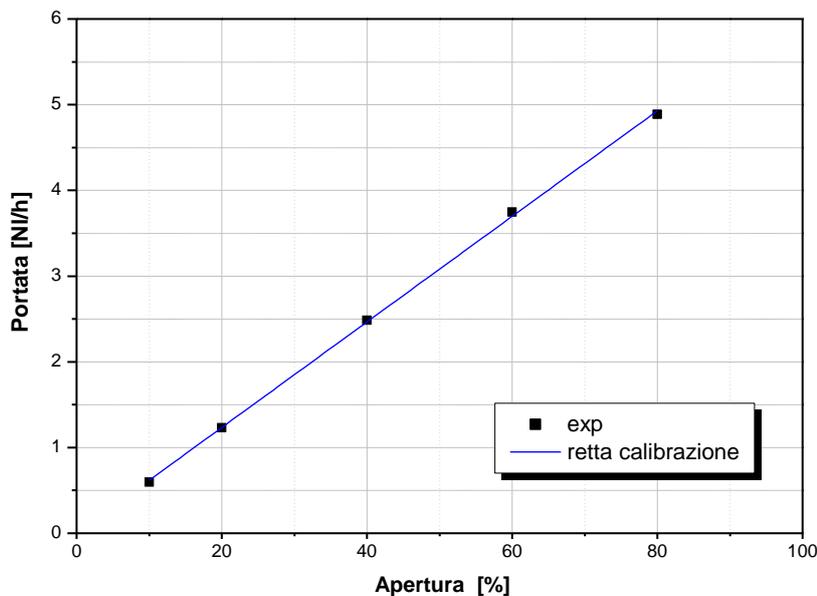


**Figura 2.5. Zona di alimentazione**

L'idrogeno e gli altri gas di servizio (elio, argon, aria) sono forniti mediante delle linee ausiliarie di bassa pressione (0-10 barg) dipartimentali, mentre la miscela 2% O<sub>2</sub> in elio (necessaria per un eventuale passivazione del catalizzatore al termine del test di attività catalitica) è alimentata da una bombola di 15 litri, collocata nella cella di prova n°1.

Su ogni linea dell'impianto sono stati installati dei regolatori di flusso (Mass Flow Controller, modello Delta Smart Mass Flow della ditta Brooks® Instrument con massimo valore di portata di 6 NI/h) e per ciascuna delle miscele (o dei gas puri) alimentate è stato necessario ricavare una retta di calibrazione misurando, tramite un flussimetro a bolle, le portate di gas corrispondenti a differenti gradi di apertura del regolatore di flusso.

La retta di calibrazione consente di ricavare l'apertura che il MFC (Mass Flow Controller) deve avere per garantire il passaggio della portata desiderata. Un esempio di retta di calibrazione è riportato in Figura 2.6.



**Figura 2.6. Retta di calibrazione per il regolatore di flusso**

La linea di alimentazione per la miscela reagente differisce dalle altre per due aspetti importanti. Il primo aspetto è la presenza di due trappole in parallelo per i ferro-carbonili (Figura 2.7). Entrambe le trappole sono mantenute a una temperatura di 150°C. Una

contiene  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcalinizzata con potassio (10%wt.  $K/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), mentre l'altra è riempita con  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La granulometria della  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impiegata è pari a 800 $\mu$ m, ciascuna trappola è riempita per un volume pari a circa 500 cm<sup>3</sup>.

Mediante un sistema di valvole a tre vie è possibile selezionare in quale trappola far fluire la miscela di reazione o in alternativa bypassarle entrambe. Nel caso in cui si volesse investigare il comportamento del sistema catalitico in presenza di miscele miste di CO e CO<sub>2</sub>, la miscela viene fatta fluire entro la trappola non alcalinizzata per evitare l'adsorbimento della CO<sub>2</sub>, diversamente, nel caso in cui si volesse alimentare solo syngas, si utilizza la trappola alcalinizzata, essendo quest'ultima più efficiente nella rimozione dei ferro-carbonili.

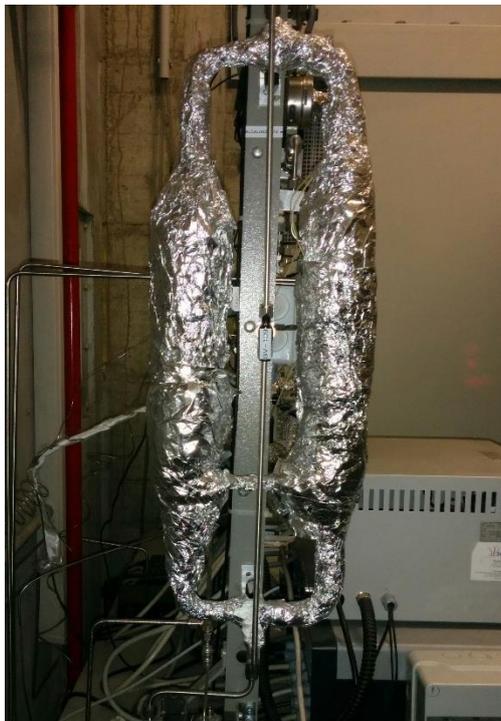


Figura 2.7. Trappole per ferro-carbonili

Il secondo aspetto riguarda la presenza sulla linea della miscela reagente di un'elettrovalvola attuata pneumaticamente ("fail closed", normalmente aperta) che è collegata ad una centralina di allarme ambientale (Honeywell®) equipaggiata con sensore di CO (Honeywell Zareba Sensepoint). Qualora il sensore rivelasse una perdita di gas, la centralina interromperebbe l'alimentazione, causando la chiusura dell'elettrovalvola che intercettando la tubazione sospende il flusso di gas in alimentazione all'impianto.

Le tre linee principali convergono in un giunto, dal quale dipartono due linee: una va al reattore, mentre l'altra permette il bypass dello stesso. Sulla linea che del reattore sono installati un manometro a molla Bourdon (fondo scala 6 barg) ed un trasduttore di pressione elettrico (Swagelok Standard Industrial Pressure Transducer).

### 3.3.2 Zona di reazione

La zona di reazione (Figura 2.8(a)) è costituita da linea di ingresso, reattore, forno e linea di scarico dei prodotti di reazione. La linea in ingresso al reattore viene riscaldata ad una temperatura costante di 110°C. Il reattore a letto fisso (Figura 2.8(b)) è il cuore dell'impianto e rappresenta la hot box del processo. Il reattore è in vetro con un diametro esterno nominale di 12 mm, spessore 1 mm e lunghezza 230 mm. Sul fondo è collocato un setto poroso che funge da base d'appoggio per i vari strati di riempimento. Il catalizzatore viene caricato nella zona isoterma del forno.

Una volta caricato il reattore, all'interno del letto catalitico, indicativamente a metà, al fine di renderne possibile la misura della temperatura e la sua regolazione, viene inserita una termocoppia mobile di tipo J (diametro 0.5 mm, lunghezza 25 cm). 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. Il controllore dopo aver confrontato il valore misurato con il set-point, impartisce un comando all'elemento finale di regolazione, agendo direttamente sulla variabile manipolata, cioè la potenza elettrica della resistenza del forno. Il controllore è di tipo **proporzionale-integrale-derivativo** (PID). I relativi parametri, ricavati mediante auto-tuning alle temperature di interesse (250°C-350°C) sono:

- **Banda proporzionale:** 52.93 [-];
- **Tempo integrale:** 455.51 [s];
- **Tempo derivativo:** 75.92 [s].

Il forno è collegato al pc mediante un cavo seriale, che consente il controllo in remoto utilizzando il software Eurotherm® iTools.

Gli effluenti provenienti dal reattore sono convogliati in una linea di scarico, mantenuta a 150°C attraverso calze riscaldanti per impedire la condensazione di prodotti condensabili formati nella zona di reazione che altrimenti finirebbero per ostruire la linea.



**Figura 2.8. Zona di reazione (a), reattore caricato (b)**

### 3.3.3 Zona di raccolta dei prodotti condensabili

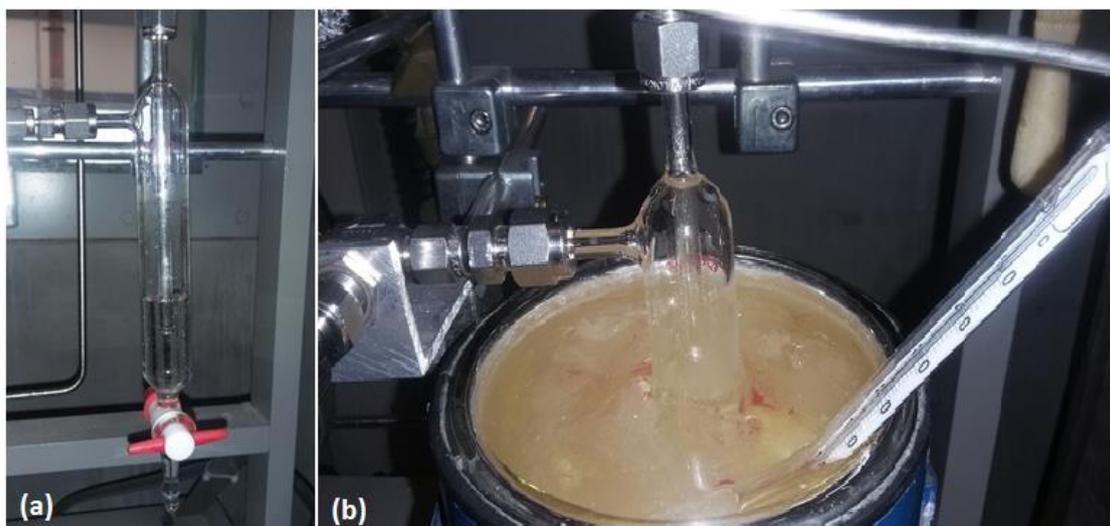
I gas in uscita dal reattore devono essere analizzati e successivamente scaricati. Come si avrà modo di capire più dettagliatamente nel paragrafo dedicato, una delle problematiche più critiche relative alla zona di analisi è la presenza di acqua. L'acqua liquida, oltre ad ostruire le linee delle tubazioni e delle valvole campionatrici, rischia di danneggiare gravemente le colonne del gas cromatografo, compromettendo il funzionamento dello strumento. Oltre a riscaldare la linea dei gas in uscita, un modo per evitare queste criticità è sottrarre l'acqua dalla miscela gassosa, condensandola.

Il sistema di condensazione dell'acqua, che può essere bypassato qualora non sia necessario, consiste di due parti:

- Una **zona di preraffreddamento**
- Una **trappola di condensazione**

Nella zona di preraffreddamento il gas viene fatto passare attraverso un serpentino immerso in acqua e ghiaccio. Per aumentare l'efficienza il serpentino è a forma di spirale in modo da massimizzare la superficie di scambio.

La raccolta dell'acqua avviene in una trappola immersa in una miscela di acqua e ghiaccio contenuta in un Dewar (Figura 2.9). Le condizioni di raffreddamento vengono forzate abbassando notevolmente la temperatura del refrigerante, monitorata grazie ad un termometro ad immersione a mercurio, che è mantenuta a 0°C-3°C. Il gas entra dall'imbocco superiore della trappola per poi uscire, privo dell'acqua catturata, da uno sbocco che lo convoglia alle linee verso la zona di analisi. La trappola è fornita di un rubinetto da cui è possibile prelevare l'acqua prodotta.



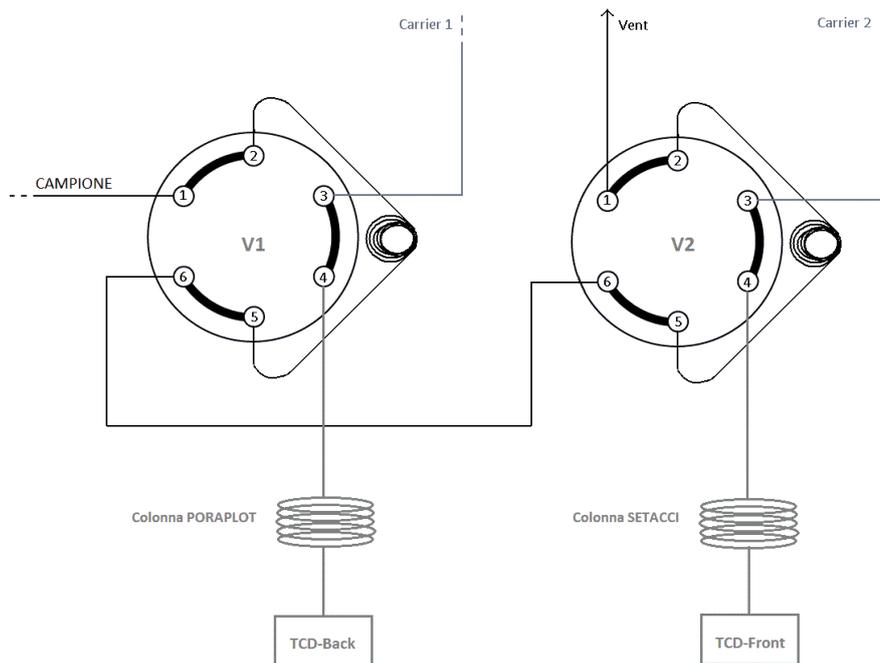
**Figura 2.9. Trappola contenente l'acqua condensata (a), trappola immersa nel Dewar (b)**

### 3.3.4 Zona di Analisi on-line dei prodotti

I prodotti in fase gassosa in uscita dal reattore vengono inviati ad un gas cromatografo in linea, Agilent HP 6890, da cui è possibile identificare le specie e quantificarle. La zona di analisi prevede, oltre al GC, che svolge la funzione primaria di analizzare i gas in uscita dal reattore, anche un sistema di valvole campionatrici ed un Controllore Logico Programmabile.

#### 3.3.4.1 Valvole campionatrici

Il campionamento del gas da analizzare viene effettuato mediante l'impiego di due valvole a sei vie. Le valvole possono assumere due configurazioni: posizione di CAMPIONAMENTO o (CARICA) ed ANALISI. In Figura 2.10 e Figura 2.11 vengono rappresentate schematicamente le due valvole rispettivamente nelle posizioni di campionamento e analisi.



**Figura 2.10. Schema delle valvole campionatrici nella posizione di CAMPIONAMENTO**

Durante la fase di CAMPIONAMENTO (Figura 2.10) il gas da analizzare viene fatto passare attraverso i due serpentini di campionamento, presente su ogni valvola, e poi scaricato al vent uscendo dalla posizione 1 della valvola V2; durante questa fase il carrier (elio) entra in posizione 3 ed esce dalla posizione 4 della valvola V1 per essere poi inviato alla colonna PORAPLOT collegata al TCD-Back. Il carrier 2 effettua lo stesso percorso nella valvola V2 e poi è inviato alla colonna a SETACCI, collegata al TCD-Front.

Cambiando la configurazione delle valvole, cioè passando alla fase di ANALISI (Figura 2.11). il carrier 1 entra dalla posizione 3 della valvola V1, passa per il serpentino (2-5) ed esce dalla posizione 4, in tal modo trascina con sé il campione che è inviato alla colonna PORAPLOT, il carrier 2 effettua contemporaneamente lo stesso percorso nella valvola V2 trascinando il campione che invece viene inviato alla colonna a SETACCI. Durante la fase di ANALISI il gas in uscita dal reattore, passando per le posizioni 1 e 6 della valvola V1 e poi 6 ed 1 della valvola V2, viene mandato al vent.

Come si può notare, funzionando il sistema in parallelo, sono necessari due distinti flussi di carrier, ragion per cui l'elio, prima di arrivare al sistema di valvole campionatrici, viene splittato. I due flussi operano a pressioni differenti che vengono regolate da due riduttori di pressione.

Le valvole vengono attuate ognuna da un attuatore elettrico EHMA VICI che a sua volta è controllato da una centralina (Two Position Actuator Control, VICI Valco and Instruments) collegata ad un telecomando da cui si invia il comando manualmente, attraverso due pulsanti che corrispondono alle due posizioni possibili.

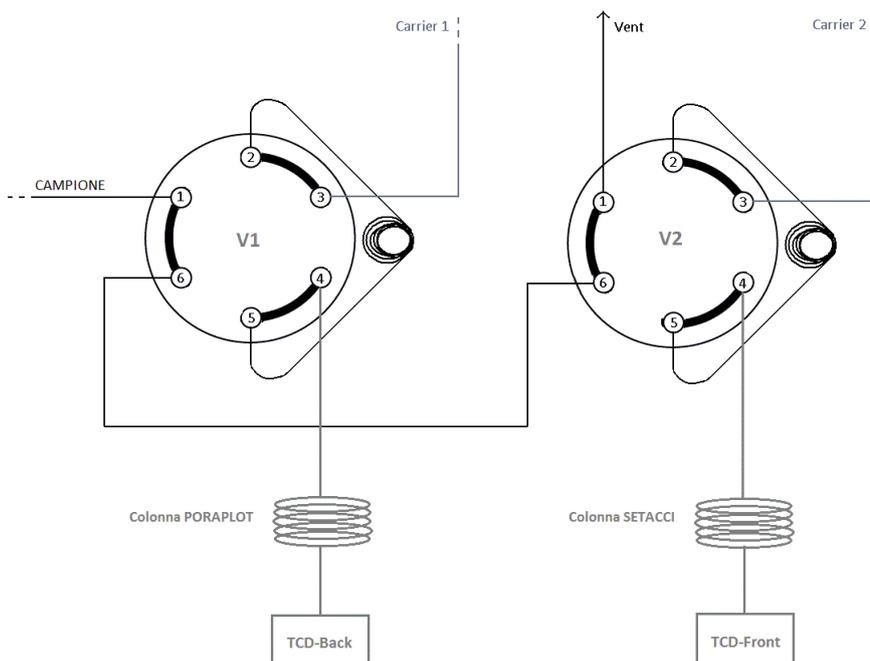


Figura 2.11. Schema delle valvole campionatrici nella posizione di ANALISI

In Figura 2.12 è schematizzato il disegno del sistema attuatore/controllore. Come si vede il sistema è predisposto sia per essere controllato in remoto, grazie ad un software via PC, oppure per essere automatizzato. Si è voluto sfruttare quest’ultimo aspetto collegando il telecomando ad un Controllore Logico Programmabile (PLC) opportunamente programmato.

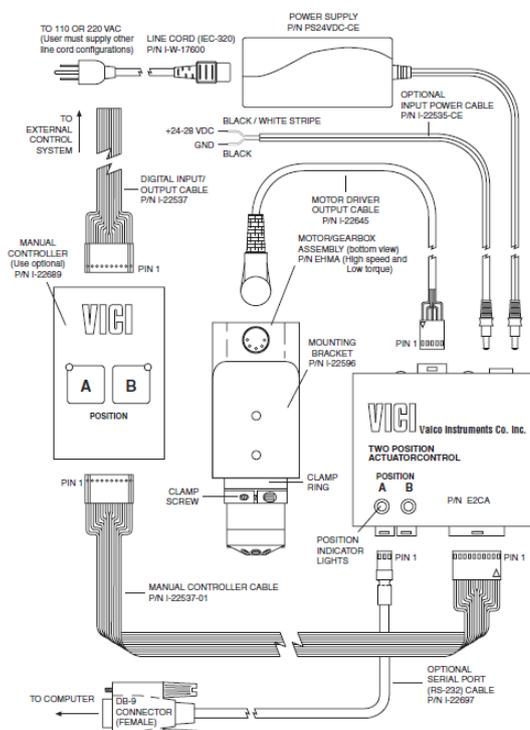


Figura 2.12. Sistema attuatore/controllore delle valvole campionatrici

### 3.3.5 Controllore Logico Programmabile

Le due valvole a sei vie attuate elettricamente sono state automatizzate grazie all'impiego di un Controllore Logico Programmabile (PLC).

Lo strumento in questione (Figura 2.13), prodotto dalla Mitsubishi, serie ALPHA 2, modello AL2-24MR-D, è un sistema in grado di rilevare ed elaborare internamente una o più variabili di ingresso e influenzare così variabili di uscita differenti.



Figura 2.13. Mitsubishi Alpha 15 DC I/P, 9 relay O/P

La logica alla base del suo funzionamento è data dalle interconnessioni necessarie fra i suoi diversi livelli:

- **Livello di Input:** questo provvede al trasferimento dei segnali di comando al livello di elaborazione. Componenti tipici sono interruttori, pulsanti e interruttori.
- **Livello di elaborazione:** in questa fase i segnali rilevati e trattati dal livello di input vengono elaborati e associati in modo logico attraverso un programma in memoria. È sempre possibile variare il ciclo di elaborazione, modificando o sostituendo il programma precedentemente memorizzato.
- **Livello di Output:** i risultati di connessione del programma ottenuti dal livello di elaborazione sono in grado di influenzare, sotto forma di segnali di uscita, il controllo di azionatori o attuatori di variabili fisiche. Nel nostro caso, i segnali di uscita permettono di modificare la posizione delle valvole.

Sulla base di queste considerazioni, viene di seguito schematizzato il principio logico di funzionamento del controllore (Figura 2.14).

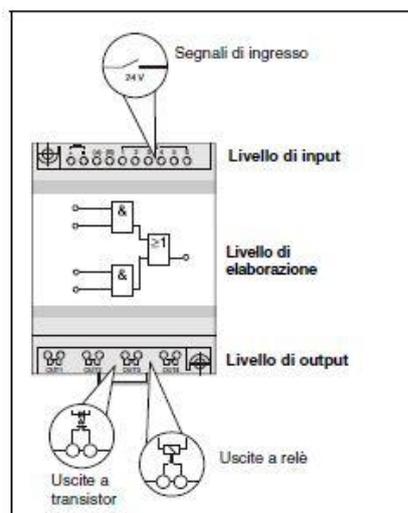


Figura 2.14. Principio logico di funzionamento del PLC

### 3.3.5.1 Livello di Input

Il controllore logico è in grado di elaborare segnali digitali e analogici. I segnali digitali possono essere realizzati come contatti di commutazione (pulsanti, relè, connettori, ecc.) senza contatto con interruttori, oppure con altri controllori o elementi di commutazione. I segnali analogici invece, caratterizzati da valori continui e costantemente variabili, possono ad esempio risultare da un potenziometro sotto forma di tensione elettrica variabile. Ovviamente il segnale analogico, prima di essere processato, deve essere convertito in segnale digitale. È questa la fase di condizionamento del segnale analogico. Un'unità di controllo comandata dall'unità digitale, provvede al campionamento ed alla memorizzazione della grandezza analogica prima di presentarla all'ingresso del convertitore analogico/digitale. Allo stesso modo, i segnali discreti di comando forniti dal regolatore digitale devono essere convertiti in segnali analogici continui che, in questa forma, vengono utilizzati come segnali di attuazione sull'elemento finale di controllo (valvola).

Si vuole far presente che nel caso specifico dell'utilizzo del PLC, per l'automatizzazione delle valvole attraverso un programma a blocchi che funga da temporizzatore, non è necessario l'impiego del livello di input.

### 3.3.5.2 Livello di elaborazione

Come già descritto, i segnali di ingresso sono elaborati nel livello di elaborazione del controllore ALPHA mediante programma in memoria. Il programma o "software" ricorre a cosiddetti blocchi funzione. Ogni ingresso o ogni uscita e tutte le funzioni interne, come ad esempio timer, contatori ecc., sono elaborate con questi blocchi funzione.

La programmazione del controllore ALPHA è stata effettuata attraverso l'impiego dei tasti integrati a pannello. Si vuole comunque evidenziare la disponibilità del software AL-PCS/WIN-EU per PC con interfaccia Microsoft Windows®, in grado di semplificare la programmazione grazie alla rappresentazione grafica dei blocchi funzione. Il programma scritto viene poi salvato sul controllore ALPHA attraverso l'utilizzo di un cavo interfaccia, modello: AL-232CAB.

Di seguito viene riportato il diagramma a blocchi (Figura 2.15) del codice attualmente in memoria al PLC.

Tale programma consente di cambiare la posizione delle valvole e di far partire l'analisi (corrisponde al premere manualmente il pulsante START alla tastiera del GC) ad intervalli di tempo regolari e precedentemente settati, fungendo da temporizzatore. Una volta stabilita la durata delle analisi al gascromatografo, e settati i parametri delle varie funzioni del programma, il controllore è in grado di automatizzare lo spostamento delle valvole.

In particolare il programma prevede che una volta avviato, indipendentemente dalla posizione della valvola, questa si porti in posizione di campionamento (se la valvola è già in campionamento al momento dell'avvio del programma, questa rimane nella stessa posizione per il tempo di campionamento impostato). Nella pratica ciò si realizza attraverso l'apertura/chiusura di output di tipo relé ad intervalli di tempo regolari che inviano un segnale di tipo elettrico alle valvole. Facendo riferimento alla Figura 2.15, *O 04* (Output 4) agisce sulle valvole e le porta nella configurazione di campionamento. *O 03* (Output 3) invece le porta nella configurazione analisi. Una funzione molto importante è il DELAY (*B 08*), che permette di settare il tempo di campionamento. Attualmente il tempo di campionamento impostato è pari a 30 secondi. Infine, *O 05* (Output 5) il cui contatto viene chiuso insieme all'*O 03*, permette di far partire l'analisi al GC nel momento in cui la valvola passa nella configurazione di analisi.

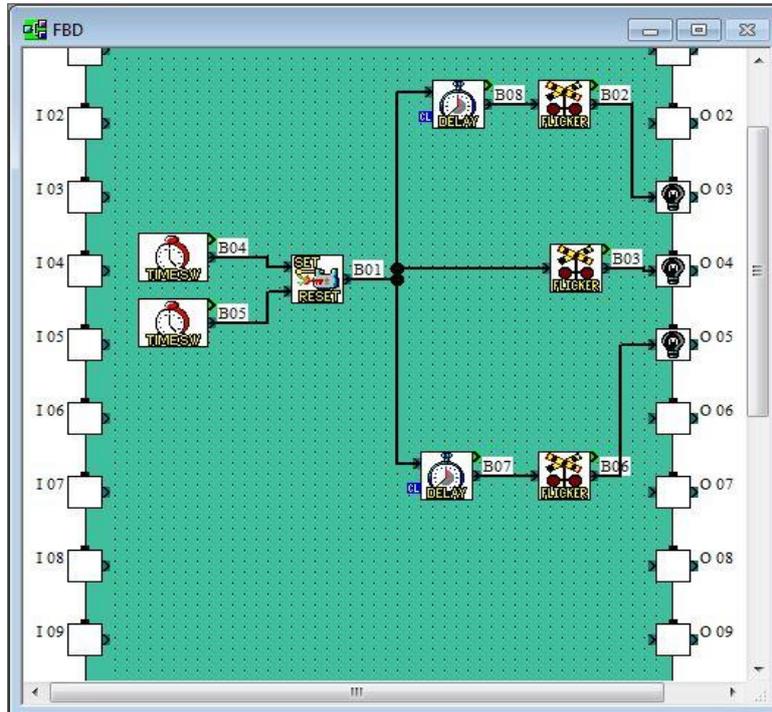


Figura 2.15. Diagramma a blocchi del programma in memoria al PLC

### 3.3.5.3 Livello degli Output

Facendo riferimento alla Figura 2.12, quando si preme uno dei due pulsanti (pulsante A o pulsante B) del telecomando, questo invia un segnale di input alla centralina che agisce sul motore delle valvole e le sposta in una delle due posizioni possibili. Il collegamento tra telecomando e centralina è realizzato con un cavo connettore a 10 pin. Nella pratica, il segnale è generato dal contatto elettrico che si realizza tra due dei dieci pin quando viene premuto il pulsante. Infatti collegando il pin 1 (messa a terra) con il pin 5, o il pin 1 con il 6, la valvola si porta in una o nell'altra posizione (rispettivamente in campionamento e in analisi).

Sfruttando la predisposizione di una seconda uscita (uguale alla prima e quindi connettore a 10 pin) dal telecomando, sono stati realizzati dei collegamenti elettrici tra il PLC e il telecomando stesso (Figura 2.16). In questo senso gli output del PLC sono stati collegati ai pin 1, 5 e 6 in modo da poter automatizzare l'operazione manuale che altrimenti verrebbe esercitata direttamente dal telecomando.



Figura 2.16. Telecomandi delle valvole con doppio collegamento

### 3.3.5.4 Parametri dei blocchi funzione

Le analisi al GC vengono condotte ad intervalli regolari di 18 minuti, cioè ogni 18 minuti il campione viene inviato in colonna.

Facendo riferimento alla Figura 2.15, rappresentativa del programma scritto ed utilizzato per l'automatizzazione delle analisi, si riportano nella seguente tabella (Tabella 2.3) i parametri settati per ogni blocco funzione.

Tabella 2.3. Parametri del controllore PLC

Codice Blocco	Tipo Funzione	Tempo ON [s]	Tempo OFF [s]
<b>B 02</b>	Flicker	2	1078
<b>B 03</b>	Flicker	2	1078
<b>B 06</b>	Flicker	2	1078
<b>B 07</b>	Delay	30	0
<b>B 08</b>	Delay	30	0

I due tempi ON dei blocchi *B 07* e *B 08* devono essere necessariamente uguali ed in particolare definiscono il tempo di campionamento.

### 3.3.6 Gas cromatografo

Il principio di funzionamento di un gas cromatografo si basa sulla diversa ripartizione di varie sostanze tra una fase stazionaria ed una fase mobile, in funzione dell'affinità di ogni sostanza con la fase stazionaria. Il

meccanismo basilare di separazione che si sfrutta in cromatografia gas-solido è un adsorbimento: la fase stazionaria è il solido, che riempie una colonna, sulla cui superficie si trovano dei siti attivi in grado di stabilire una serie di legami secondari (dipolo-dipolo, ponte idrogeno, Van der Waals, dipolo-dipolo indotto, ecc...) con le diverse molecole della miscela da analizzare. La fase mobile è un gas inerte (detto anche gas di trasporto, gas vettore o gas carrier) a bassa viscosità, che nel caso in questione si tratta di elio.

In base alle diverse affinità delle specie con la fase stazionaria, ci saranno differenti tempi di ritenzione consentendo la separazione dei composti presenti nella miscela analizzata. Un detector in uscita dalla colonna produce un segnale elettrico che è funzione della conducibilità termica della miscela che giunge al detector. I prodotti gassosi e i reagenti non convertiti sono analizzati mediante un gas-cromatografo on-line (Agilent HP 6890, Figura 2.17). Il GC dell'impianto "SNG Low Pressure" è costituito dai seguenti elementi:

- Due colonne capillari wide-bore;
- Due detectors TDC (Thermal Conductivity Detector);
- Una camera termostatica.



Figura 2.17 – Gas Cromatografo Agilent HP 6890

### 3.3.6.1 Colonna a setacci molecolari CP-Molsieve 5A PT

Si tratta di una colonna capillare wide-bore costituita da un tubo in silice fusa di diametro interno ID **0.53 mm**, lunghezza **25 m** e spessore della fase attiva di **50 µm**. La colonna resiste ad una temperatura massima di 300 °C. La colonna è in grado di identificare H<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO.

### 3.3.6.2 Colonna PoraPLOT Q PT

Si tratta di una colonna capillare wide-bore costituita da un tubo con ID pari 0.53 mm e 25 m di lunghezza e spessore della fase attiva di **20 µm**. Questa colonna consente di quantificare H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Inoltre consente l'identificazione di idrocarburi superiori, quali paraffine ed olefine (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>). La massima temperatura a cui può operare questa colonna è 250°C.

### 3.3.6.3 Rilevatore a conducibilità termica (TCD)

Il rilevatore a conducibilità termica registra i cambi di conducibilità termica del gas proveniente dalla colonna cromatografica. Un filamento conduttore è immerso nel gas carrier all'uscita della colonna cromatografica; quando la composizione del gas cambia la conducibilità della stessa viene a variare. La quantità di calore scambiato col gas nell'unità di tempo si modifica e dunque la temperatura del filamento stesso si modifica. Tale variazione si traduce in un cambiamento di conduttività elettrica del filamento e dunque in una alterazione temporanea nel flusso di corrente che lo attraversa. Il TCD è in grado di identificare tutti i composti che hanno una conduttività termica diversa dal gas di trasporto.

### 3.3.6.4 Camera termostatica

La camera termostatica, detta comunemente forno, può essere scaldata fino alla temperatura massima a cui possono operare le colonne installate, nel caso specifico 250°C. Se necessario si possono effettuare delle programmate di temperatura. La temperatura del forno a cui condurre le analisi viene definita sulla base di alcuni criteri che riguardano fondamentalmente l'ottimizzazione della qualità delle analisi.

### 3.3.7 Procedure sperimentali per la gestione dell'impianto

In questo paragrafo vengono illustrate tutte le procedure attuate al fine di portare l'impianto nella condizione di marcia. Per garantire riproducibilità delle diverse marce, sono state definite alcune procedure sperimentali standard. È necessario che ognuna delle operazioni descritte di seguito, venga svolta con particolare cura, per evitare di compromettere la prova e per permettere all'operatore di esercire l'impianto in sicurezza.

#### 3.3.7.1 Caricamento reattore

0.75 mg di catalizzatore, dopo essere stato macinato e setacciato (diametro granulo inferiore a 0.106 mm), sono caricati nella zona isoterma del reattore, che a sua volta alloggia nel forno tubolare. L'esatta posizione di quest'ultima è stata determinata mediante delle prove in cui il reattore è stato caricato con del materiale inerte ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). La ricerca di tale zona è stata effettuata con l'ausilio di due termocoppie J.

Una prima termocoppia fissa, è stata inserita nel materiale di riempimento e collegata al controllore del forno, la seconda mobile invece, è stata inserita all'interno di una guaina a sua volta inserita nel reattore. Collegando quest'ultima ad un indicatore è stato possibile ottenere il profilo di temperatura assiale (Figura 2.19).

La **zona isoterma** ha una lunghezza di circa **2.5 cm** e si colloca poco più in basso rispetto al centro geometrico del reattore ( $z=0$  indicato in Figura 2.20).

Nota quindi la posizione della zona isoterma, si opera il riempimento del reattore garantendo un'opportuna disposizione del catalizzatore. Il riempimento viene realizzato a strati. Facendo riferimento alla Figura 2.20, il letto catalitico è sostenuto da altri due strati sottostanti. Il primo strato dal basso (lungo 5 cm) è un inerte solido (corindone) che funge da riempimento per portare il catalizzatore alla quota desiderata. Il secondo invece, è uno strato di circa 0.5 cm di lana di quarzo che serve ad evitare indesiderati trascinati e miscele del catalizzatore con lo strato sottostante. Nella parte sovrastante il catalizzatore, si ha la stessa successione di strati, ma in ordine inverso.

I due strati di lana di vetro permettono quindi, di contenere il catalizzatore in una particolare zona del reattore mentre il corindone sovrastante permette di omogeneizzare il flusso in ingresso al reattore prima che questo contatti il letto catalitico. Infine, la testa del reattore viene chiusa con un tappo ed un setto polimerico, che permettono l'inserimento della termocoppia nel letto, garantendo comunque la tenuta del reattore.

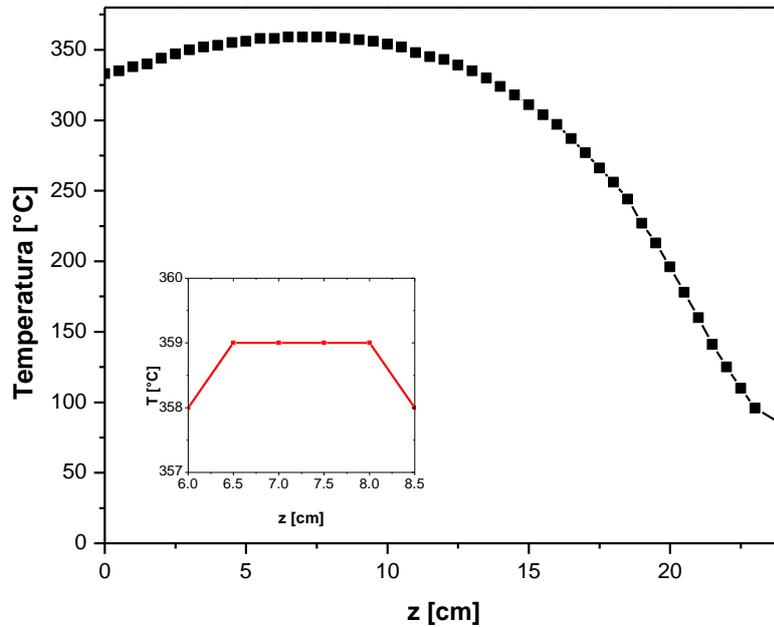


Figura 2.19. Profilo di temperatura assiale del forno per un set-point di 350°C

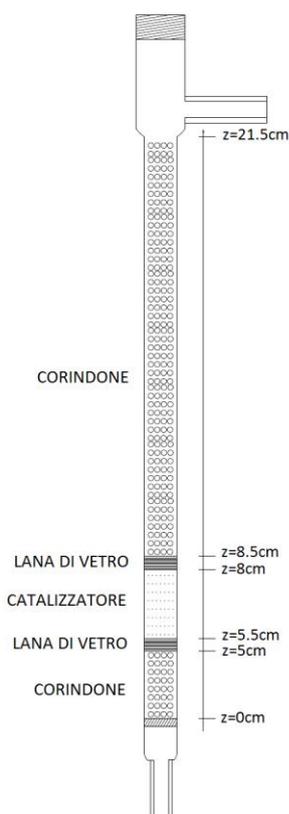


Figura 2.20. Schema del reattore riempito

### 3.3.7.2 Prova di tenuta

Il reattore una volta caricato viene alloggiato nel forno e collegato alle linee dell'impianto con degli opportuni raccordi. Prima dell'avviamento è necessario verificare la tenuta di tutte le giunzioni. La fuoriuscita dei gas di reazione verso l'esterno rappresenta un problema a causa dell'intrinseco pericolo di infiammabilità e tossicità dei gas di reazione. La prova viene realizzata portando il reattore a pressioni superiori rispetto a quelle previste per il normale esercizio (0.6 barg) e mantenendolo in pressione statica un tempo sufficiente (almeno 30 minuti) per la verifica della sua tenuta. Verificata la tenuta, si può procedere alla coibentazione della testa e coda del reattore mediante della lana di vetro ed in seguito all'avviamento dell'impianto.

### 3.3.7.3 Attivazione del catalizzatore

Se il catalizzatore a disposizione non è già stato preventivamente ridotto, si trova in forma ossidata e deve perciò essere attivato mediante riduzione in modo da consentire la formazione della fase cataliticamente attiva, il rutenio metallico [39].

In questo lavoro l'attivazione dei catalizzatori è stata effettuata *in situ* con  $H_2$  riscaldando il sistema da temperatura ambiente fino a  $400^\circ C$  ( $2^\circ C/min$ ), tale temperatura viene poi mantenuta per 3 h. L'attivazione viene condotta ad una velocità spaziale pari a  $1800 Ncm^3/h/g_{cat}$  ed a pressione atmosferica [60].

### 3.3.7.4 Start-up dell'impianto

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 portato ad una temperatura in cui l'attività del sistema in presenza di miscela CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> risulti modesta, nelle prove condotte in questo lavoro di tesi si è raffreddato in flusso di H<sub>2</sub> fino ad una temperatura di 300°C. Raggiunta tale temperatura la miscela di reazione viene alimentata gradualmente insieme ad un flusso di N<sub>2</sub>, che funge da volano termico per contenere l'esotermicità della reazione e quindi evitare *hot-spot* che potrebbero danneggiare il sistema catalitico. Successivamente, viene impostata una scalata di temperatura di 1°C/min fino alla temperatura di esercizio. Contestualmente, durante questa fase viene sottratto gradualmente l'N<sub>2</sub>, facendo attenzione che la programmata non risenta di disturbi legati alla variazione di portata. Convenzionalmente, si fa corrispondere l'inizio dell'attività catalitica (Time on stream, T.o.S.= 0) con l'istante in cui il sistema catalitico raggiunge la temperatura di esercizio.

### 3.3.7.5 Analisi dei prodotti di reazione

I gas di coda, una volta sottratta l'acqua, vengono inviati ad un gas-cromatografo online. È importante sottolineare che, sebbene il gas cromatografo fornito inizialmente prevedesse un sistema di iniezione split/splitless, si è deciso di bypassare questa configurazione ed operare in controllo di pressione del flusso in ingresso, al fine di eliminare eventuali volumi morti e migliorare la qualità delle analisi.

Le pressioni scelte per i flussi di elio in ingresso e la temperatura del forno delle colonne sono parametri determinanti, i cui valori scelti sono il risultato di un problema di ottimo riguardante la qualità del cromatogramma.

In Tabella 2.4 si riassumono le condizioni operative scelte per le colonne.

**Tabella 2.4. Condizioni operative del GC**

<b>Colonna</b>	<b>TCD</b>	<b>Pressione [bar]</b>	<b>Flusso Carrier [ml/min]</b>	<b>Flusso Make up [ml/min]</b>	<b>Flusso Reference [ml/min]</b>	<b>Flusso totale [ml/min]</b>	<b>Temperatura TCD [°C]</b>
<b>SETACCI</b>	Front	0.5	4.20	2.41	13.90	20.51	250
<b>PORAPLOT</b>	Back	1	3.48	6.65	22.17	32.30	250

Ogni colonna è collegata ad un TCD che permette di identificare tutti i composti separati dalla colonna. Di seguito vengono riportati i due cromatogrammi (Figura 2.21-2.22) che tipicamente si ottengono rispettivamente dal TCD-Front (colonna SETACCI) e dal TCD-Back (colonna PORAPLOT) durante un tipico test di attività catalitica per la reazione di metanazione.

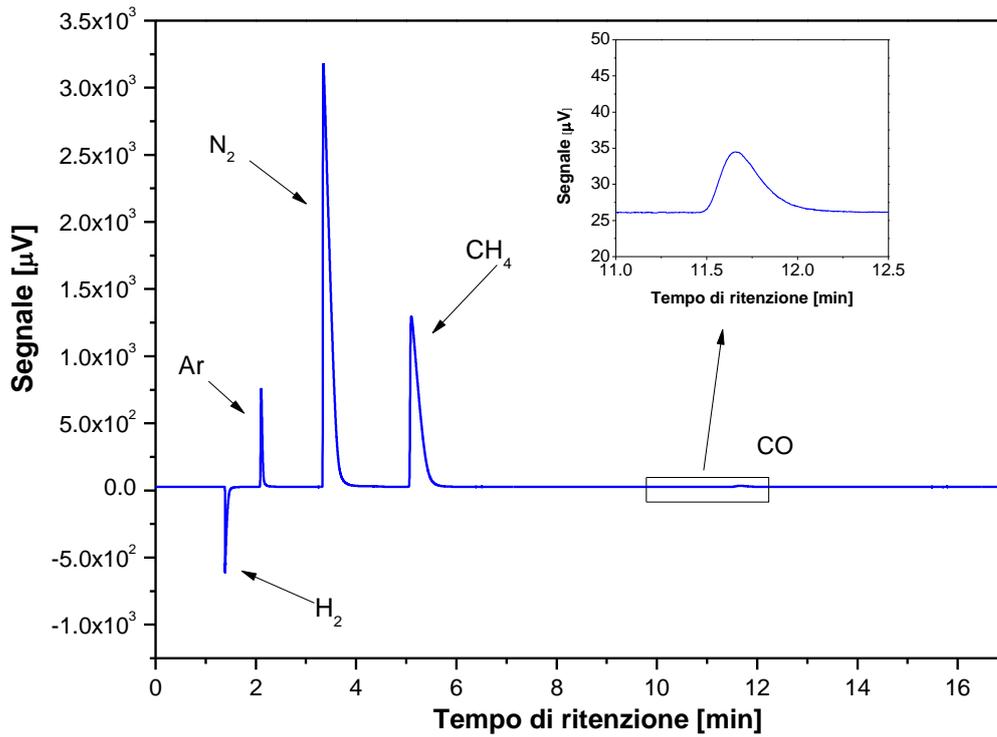


Figura 2.21. Cromatogramma ottenuto dal TCD-Front (colonna SETACCI)

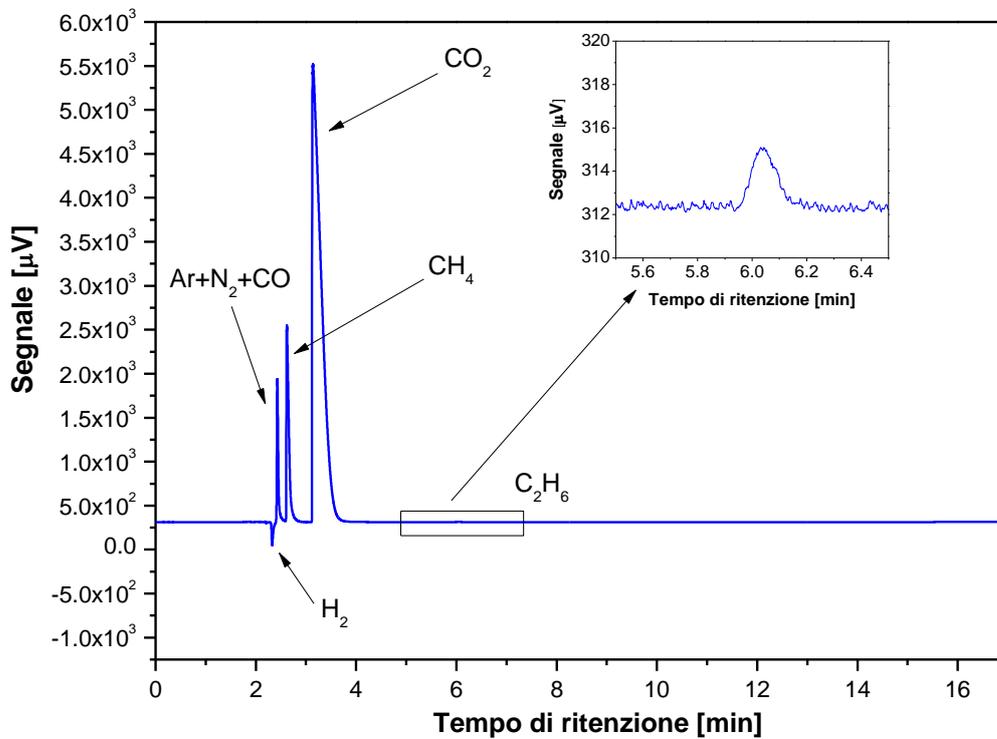


Figura 2.22. Cromatogramma ottenuto dal TCD-Back (colonna PORAPLOT)

Le analisi vengono effettuate con il metodo denominato "PARALLELO". Tale metodo prevede una temperatura del forno costante di  $40^\circ\text{C}$ , valore scelto tenendo conto delle esigenze di non avere tempi di ritenzione troppo eccessivi, e valutando che la qualità dei picchi fosse accettabile per entrambe le colonne.

La durata complessiva di un'analisi è di 18 minuti. Il tempo di analisi è lievemente più alto rispetto al tempo di ritenzione dell'ultimo composto, CO (12 minuti), per permettere al segnale di ristabilizzarsi; inoltre intorno ai 16 minuti nel cromatogramma relativo alla colonna PORAPLOT si riscontra una variazione di segnale, che potrebbe essere attribuita alla presenza di tracce di acqua. Come già accennato, la presenza dell'acqua va limitata in quanto può contribuire al deterioramento della fase stazionaria o potrebbe danneggiare il rilevatore. A tal proposito sull'impianto è installato il sistema di condensazione dell'acqua.

Una volta identificati i composti rilevati dal TCD, è necessario calcolare il fattore di risposta dell'i-esimo componente rispetto ad un componente a portata nota, in modo da correlare l'area stimata alla concentrazione. Si è scelto come componente di riferimento, per la colonna SETACCI l'argon, e quindi si sono calcolati i fattori di risposta rispetto a questo, per la colonna PORAPLOT il metano. I fattori di risposta del componente di riferimento sono fissati a 1. Il valore dei fattori di risposta è riportato in Tabella 2.5.

**Tabella 2.5. Fattori di risposta**

<i>Specie</i>	<i>Fattore di risposta</i>
<b>H<sub>2</sub></b>	44.55737
<b>Ar</b>	1
<b>CO</b>	1.04795
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.6057
<b>CH<sub>4</sub></b>	1.472
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b>	0.427

### 3.3.7.6 Shut-down dell'impianto

Terminati i test di attività catalitica, viene interrotta l'alimentazione della miscela di reazione e viene flussato N<sub>2</sub> per inertizzare l'impianto. In seguito si effettua un raffreddamento fino a temperatura ambiente, sempre in flusso di N<sub>2</sub>; una volta raggiunte le condizioni ambiente, si procede con la fase di passivazione. A tale scopo tramite la terza linea dell'impianto, viene flussata una miscela di O<sub>2</sub> al 2% in He, con portata di 533 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub> per circa 2 ore. Successivamente si procede con lo svuotamento del reattore al fine di recuperare il catalizzatore scaricato per eventuali caratterizzazioni.

## 3.4 Test di attività catalitica

Il catalizzatore, a seguito dell'attivazione in idrogeno, è stato testato alla seguente condizione, definita *Condizione Standard 1*, mantenuta fino al raggiungimento delle condizioni stazionarie.

- **T= 350°C**
- **P= 1 bar**
- **GHSV= 3689 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>**
- **H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>= 4**

Durante il test di attività sono state condotte differenti prove al fine di valutare gli effetti delle condizioni operative (temperatura, velocità spaziale, rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> in alimentazione, diluizione) sulla conversione e selettività. L'effetto del rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> è stato studiato in due set di prove distinte: uno a pressione parziale di H<sub>2</sub> costante, l'altro a pressione parziale di CO<sub>2</sub> costante.

Una volta raccolti i dati, al fine di verificarne la validità, è stato calcolato il bilancio al carbonio, definito come (eq.2.1):

$$\text{Bilancio al carbonio} = \frac{\sum_i F_i \cdot nC_i}{FC_{\text{convertito}}} \quad (2.1)$$

Dove  $F_i$  è la portata molare del prodotto i-esimo contenente carbonio,  $nC_i$  è il numero di atomi di carbonio contenuti nella specie  $i$ , mentre  $FC_{\text{convertito}}$  è la portata molare di carbonio convertito.

Per considerare il dato accettabile è necessario che questo valore sia pari ad 1, infatti un bilancio superiore all'unità indica una sovrastima dei prodotti, mentre un bilancio inferiore ad 1 indica una sovrastima della conversione. Si è scelto come margine di accettabilità dei risultati un valore di  $\pm 5\%$ . Per condizioni più critiche, cioè a basse conversioni di  $CO_2$ , dove la quantificazione dei dati è risultata più difficile, si è esteso questo margine ad un valore di  $\pm 8\%$ . Tutti i dati che non hanno rispettato questo campo di accettabilità sono stati esclusi dallo studio.

Le condizioni a cui è stato testato il catalizzatore commerciale sono riportate in Tabella 2.6

**Tabella 2.6. Riassunto delle condizioni testate per il catalizzatore commerciale**

Condizione	T [°C]	P [bar]	GHSV [Ncm <sup>3</sup> /h/g <sub>cat</sub> ]	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> [mol/mol]	H <sub>2</sub> IN [%]	CO <sub>2</sub> IN [%]	Inerte (Ar+N <sub>2</sub> ) [%]
1	350	1	3689	4	78.68	19.69	1.64
2	325	1	3689	4	78.68	19.69	1.64
3	300	1	3689	4	78.68	19.69	1.64
4	275	1	3689	4	78.68	19.69	1.64
5	250	1	3689	4	78.68	19.69	1.64
6	300	1	<b>5041</b>	4	78.68	19.69	1.64
7	300	1	<b>1846</b>	4	78.68	19.69	1.64
8	300	1	3689	<b>2</b>	49.35	24.69	25.96
9	300	1	3689	<b>1</b>	49.74	48.26	2.00
10	300	1	3689	<b>4</b>	49.50	12.24	38.26
11	300	1	3689	<b>5</b>	49.58	9.92	40.51
12	300	1	3689	<b>3</b>	49.58	16.53	33.89
13	300	1	3689	<b>5</b>	82.76	16.56	0.69
14	300	1	3689	<b>4</b>	66.25	16.57	17.18
15	300	1	3689	<b>3</b>	49.69	16.57	33.74
16	300	1	3689	<b>2</b>	33.13	16.57	50.31
17	300	1	3689	4	68.33	17.09	<b>14.58</b>
18	300	1	3689	4	58.44	14.61	<b>26.95</b>
19	300	1	3689	4	41.77	10.44	<b>47.79</b>

20	325	1	4944	4	79.35	19.83	0.82
21	275	1	2523	4	79.35	19.83	0.82
22	300	1	2296	4	79.52	19.67	0.81

### 3.4.1 Transitorio del sistema catalitico

In Figura 2.23 viene riportato l'andamento della conversione di CO<sub>2</sub> nel T.o.S, nella *Condizione Standard 1*.

A T.o.S=0 il sistema risulta attivo e mostra una conversione del 68%; la conversione progressivamente incrementa fino a raggiungere un valore del 75% dopo circa 21 ore. Dopo questo tempo il transitorio si può considerare terminato, in quanto si raggiunge una condizione di stabilità. La Figura 2.24 mostra lo studio del transitorio del sistema in termini di selettività a metano.

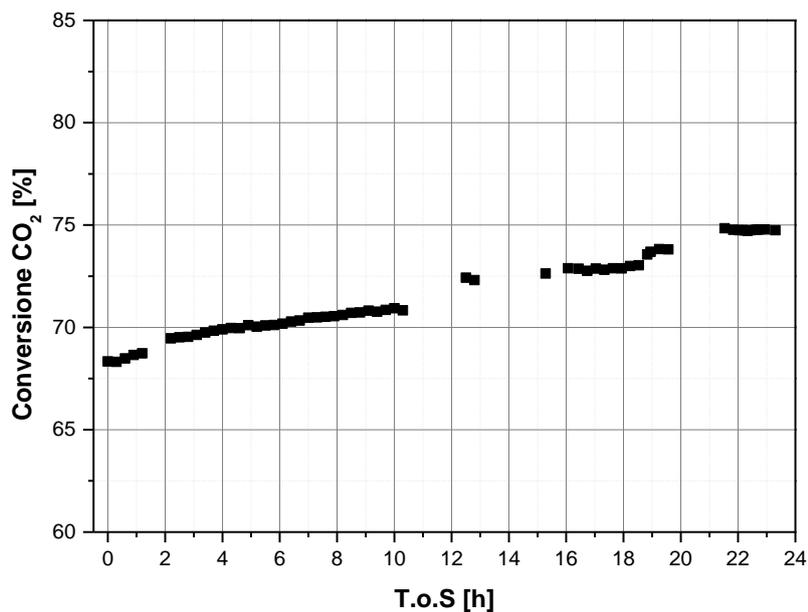
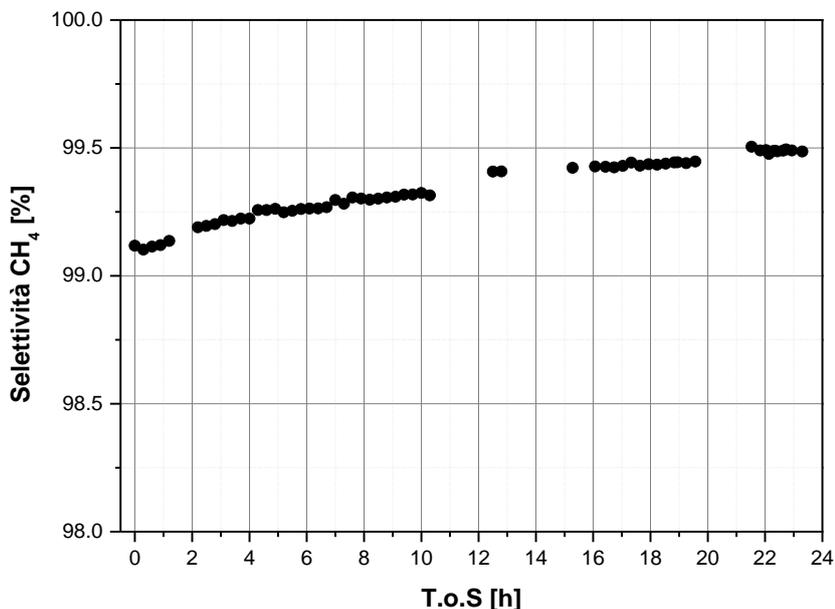


Figura 2.23. Andamento della conversione di CO<sub>2</sub> durante il transitorio del catalizzatore commerciale (T=350°C, P= 1 bar, GHSV= 3689 Ncm<sup>3</sup>/h/gcat, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol)



**Figura 2.24. Andamento della selettività a metano durante il transitorio del catalizzatore commerciale (T=350°C, P= 1 bar, GHSV= 3689 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol)**

Come si vede anche la selettività presenta un andamento crescente nel tempo, passando da un valore del 99.1% a T.o.S=0, fino ad un valore stabile del 99.5% circa.

### 3.4.2 Stabilità del sistema catalitico

Una volta raggiunta la condizione stazionaria anche in questo caso si è verificata la stabilità del sistema, prendendo il punto di conversione e selettività corrispondente alle *Condizioni Standard 2* dopo lo studio di ogni variabile operativa (Figura 2.25 e Figura 2.26). La Condizione Standard 2 è stata introdotta per poter raccogliere dati lontani dall'equilibrio ed è così definita:

- T= 300°C
- P= 1 bar
- GHSV= 3689 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>
- H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>= 4

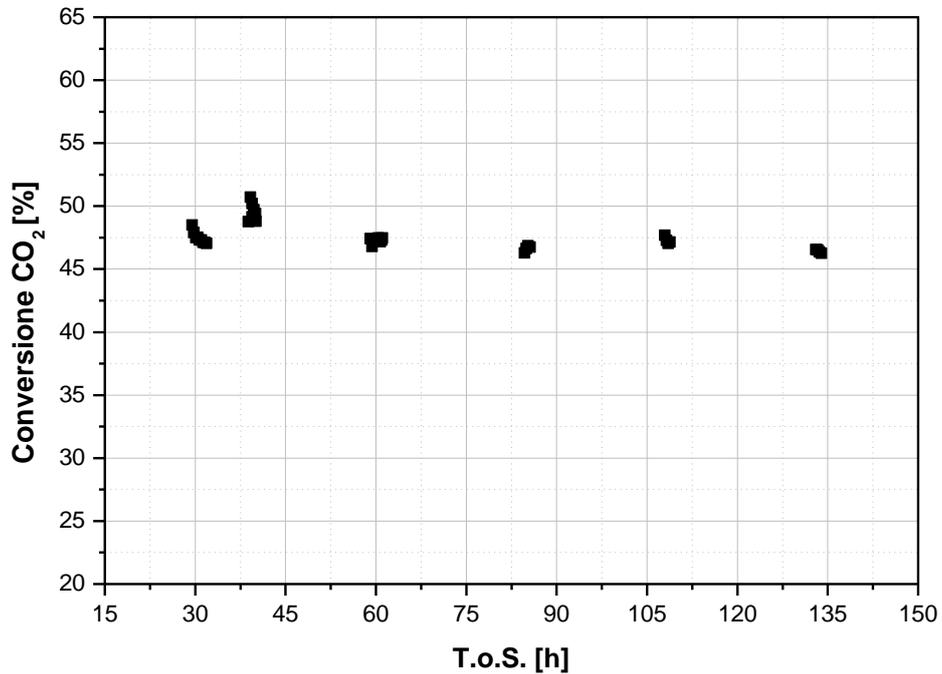


Figura 2.25. Conversione di CO<sub>2</sub> in funzione del T.o.S. per il catalizzatore commerciale (T=300°C, P= 1 bar, GHSV= 3689 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol)

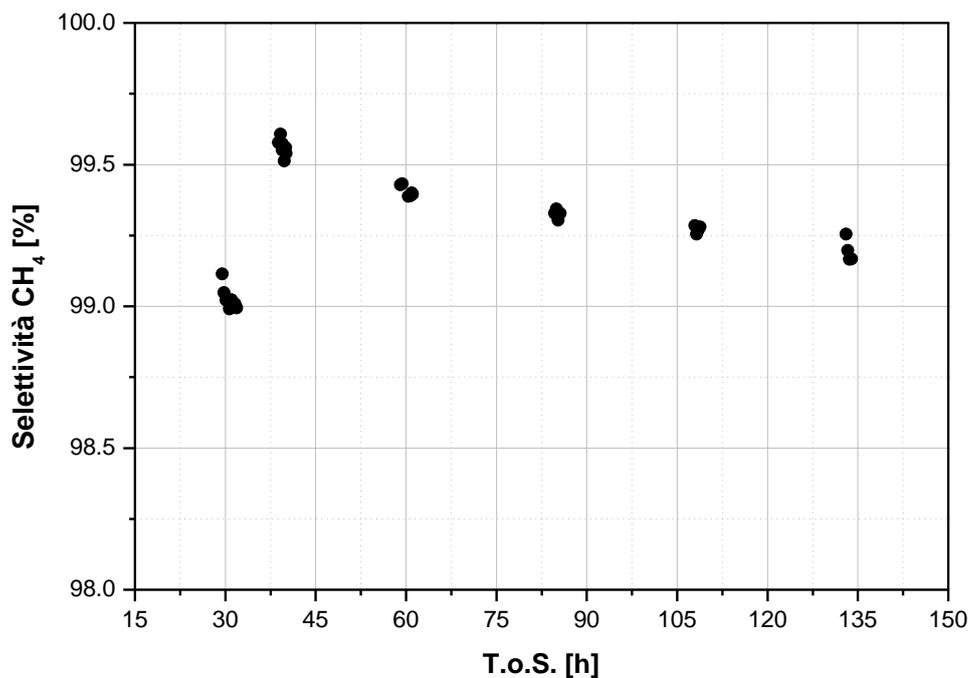


Figura 2.26. Selettività a metano in funzione del T.o.S. per il catalizzatore commerciale (T=300°C, P= 1 bar, GHSV= 3689 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol)

La stabilità del catalizzatore è verificata in quanto dopo più di 130 ore il sistema restituisce la stessa conversione, pari a circa il 47%, e circa la stessa selettività, 99.3%, fissate le condizioni operative, confermando che anche questo sistema presenta una buona stabilità e non è soggetto a fenomeni di disattivazione [24].

### 3.4.3 Effetto della temperatura

La reattività del sistema catalitico è stata valutata in un intervallo di temperatura che va dai 250 °C ai 350°C, mantenendo fissate le altre condizioni operative ai valori definiti nella *Condizione Standard 2* (Prove 1-5, Tabella 2.6).

I risultati, in termini di conversione di CO<sub>2</sub> e selettività a metano, vengono riportati rispettivamente nelle Fig.2.27 e Fig.2.28.

Questo sistema è attivo a basse temperature ed è stabile. Dal punto di vista della conversione, la temperatura gioca un ruolo significativo, come si evince dalla Figura 2.28: all'aumentare della temperatura la conversione incrementa fino ad un massimo che è raggiunto in corrispondenza della temperatura di 375°C, successivamente decresce. Man mano che la temperatura cresce la conversione si avvicina sempre di più a quella all'equilibrio (rappresentata dai segmenti rossi). Questo andamento è dovuto al fatto che ad alte temperature,  $T > 375^\circ\text{C}$ , vengono raggiunte le condizioni di equilibrio termodinamico, e conseguentemente la conversione diminuisce essendo la reazione esotermica. Il catalizzatore a base di rutenio risulta quindi attivo anche nel range di basse temperature, aspetto che contraddistingue il rutenio dagli altri sistemi catalitici. A basse temperature la termodinamica ha poca rilevanza: tant'è vero che la conversione aumenta con la temperatura, forte segnale di regime cinetico.

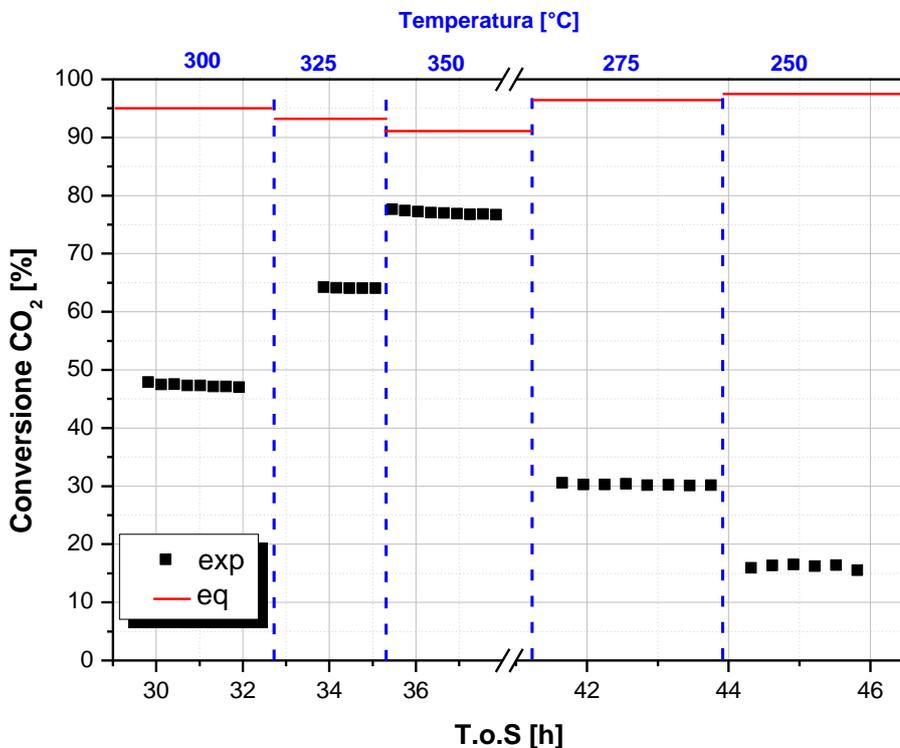


Fig.2.27. Effetto della temperatura sulla conversione di CO<sub>2</sub> per il catalizzatore commerciale (P= 1 bar, GHSV= 3689 Ncm<sup>3</sup>/h/gcat, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol)

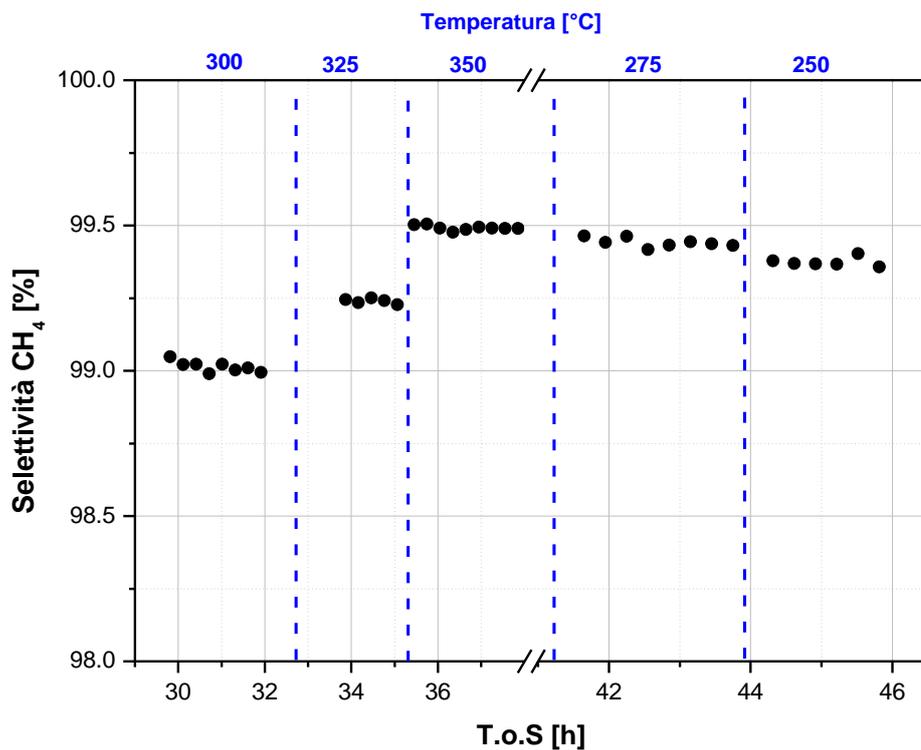


Figura 2.28. Effetto della temperatura sulla selettività a metano per il catalizzatore commerciale ( $P= 1 \text{ bar}$ ,  $GHSV= 3689 \text{ Ncm}^3/\text{h/g}_{\text{cat}}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2=4 \text{ mol/mol}$ )

Come si può notare in Figura 2.28 anche in questo caso i valori di selettività a metano sono decisamente alti. I prodotti indesiderati che si osservano sono tracce di CO e di etano. La selettività a CO assume valori tra lo 0.3% e lo 0.8% mentre per l'etano tra lo 0.1 e lo 0.2%.

#### 3.4.4 Effetto della GHSV

Lo studio dell'effetto della velocità spaziale è stato condotto investigando il range  $1846\text{-}7373 \text{ Ncm}^3/\text{h/g}_{\text{cat}}$ , mantenendo le altre variabili operative ai valori definiti nella *Condizione Standard 2* (Prove 6-7, Tabella 2.6). In Figura 2.29 e Figura 2.30 si riportano gli andamenti di conversione e selettività.

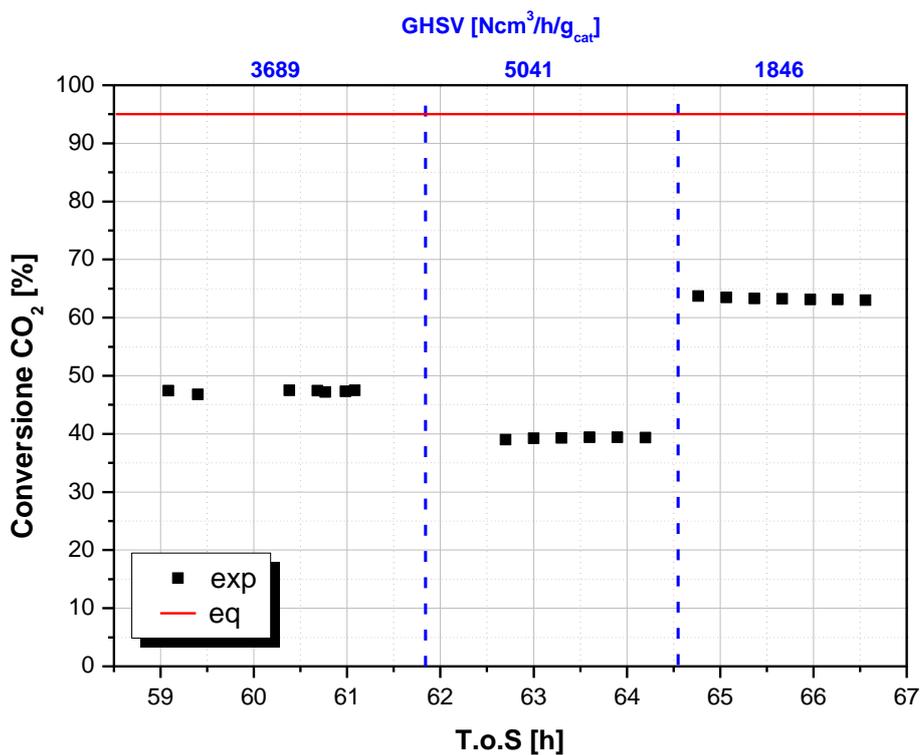


Figura 2.29. Effetto della GHSV sulla conversione di CO<sub>2</sub> per il catalizzatore commerciale (T=300 °C, P= 1 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol)

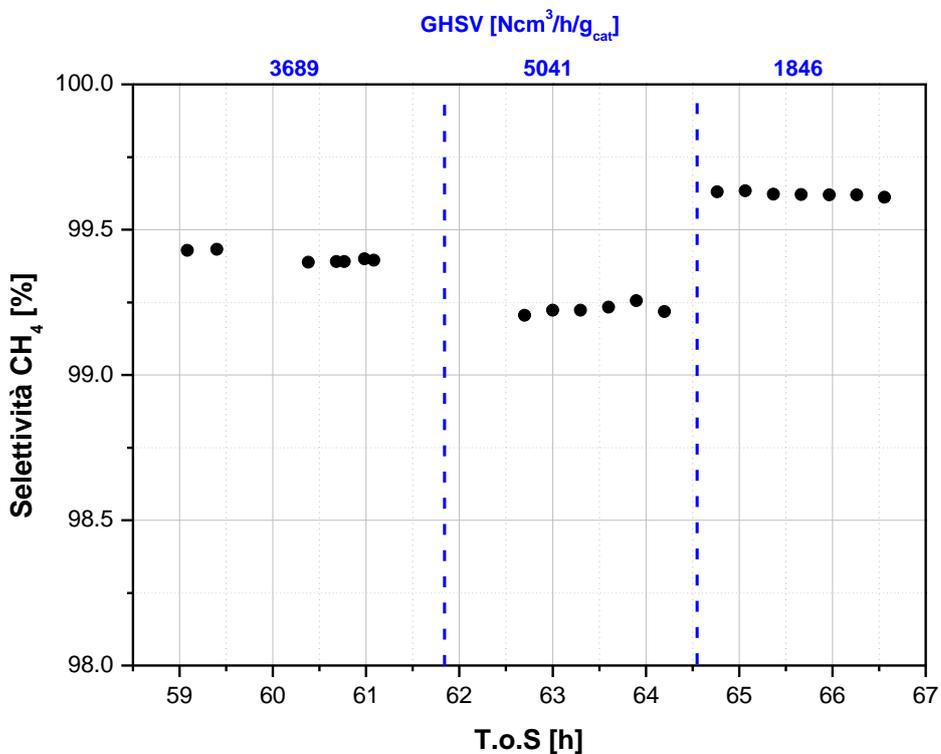


Figura 2.30. Effetto della GHSV sulla selettività a metano per il catalizzatore commerciale (T=300 °C, P= 1 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol)

In Figura 2.29 si osserva che la conversione di  $\text{CO}_2$  decresce dal 63% fino al 38% incrementando la velocità spaziale da  $1846 \text{ Ncm}^3/\text{h/g}_{\text{cat}}$  a  $7373 \text{ Ncm}^3/\text{h/g}_{\text{cat}}$ . Se si rappresenta la conversione (%) in funzione della GHSV ( $\text{Ncm}^3/\text{h/g}_{\text{cat}}$ ) si ottiene una dipendenza lineare, in cui la pendenza della retta che interpola i dati è di  $-0.00762$ .

Per quanto riguarda la selettività a metano (Figura 2.30), ancora una volta questa si conferma elevata. Essendo le variazioni di selettività esigue ed impercettibili si può affermare che non si osserva un effetto vero e proprio.

### 3.4.5 Effetto del rapporto $\text{H}_2/\text{CO}_2$ in alimentazione

La valutazione dell'effetto del rapporto tra i reagenti sulla reattività del sistema è stato investigato con due diverse prove. La prima prova è stata condotta ad una a pressione parziale di  $\text{H}_2$  costante (prove 8-12, Tabella 2.6), l'altra a pressione parziale di  $\text{CO}_2$  costante (prove 13-16, Tabella 2.6). Gli altri parametri operativi sono quelli riferiti alla *Condizione Standard 2*. Al fine di rispettare i vincoli sulle pressioni parziali, sulla portata totale e sul rapporto dei reagenti l'alimentazione è stata diluita con azoto. Le Figura 2.31 e Figura 2.32 mostrano l'effetto della variazione del rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  sulla conversione e sulla selettività a metano ad una pressione parziale di idrogeno costante e pari a **0.495 bar**.

All'aumentare del rapporto da 1 a 5 la conversione aumenta in maniera notevole dal 17.5% al 63%. È interessante osservare che a rapporto pari ad 1 la condizione è molto vicina a quella di equilibrio termodinamico.

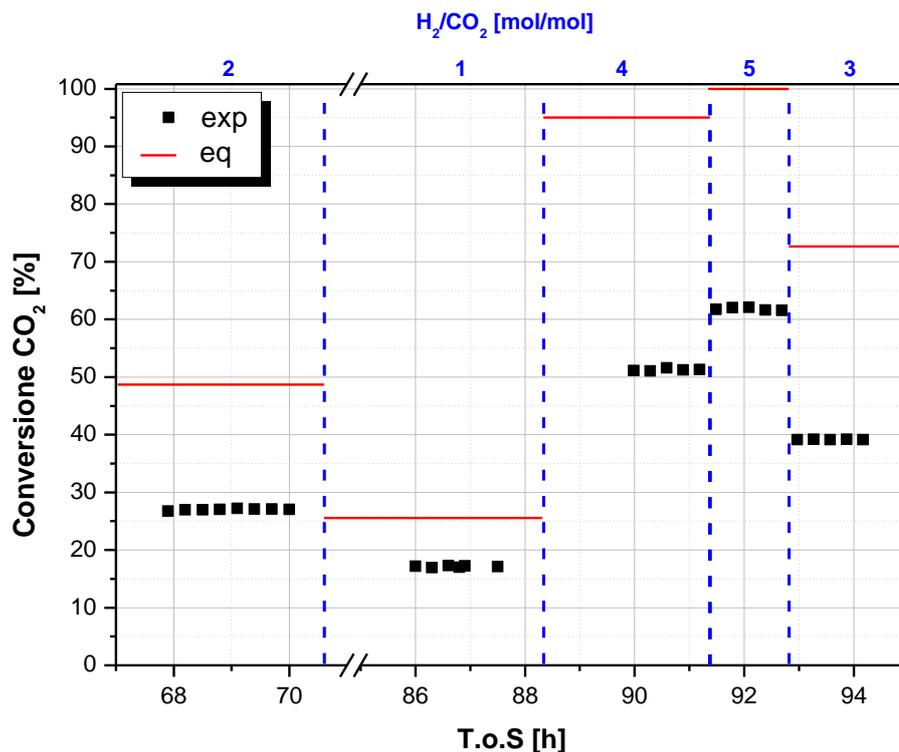
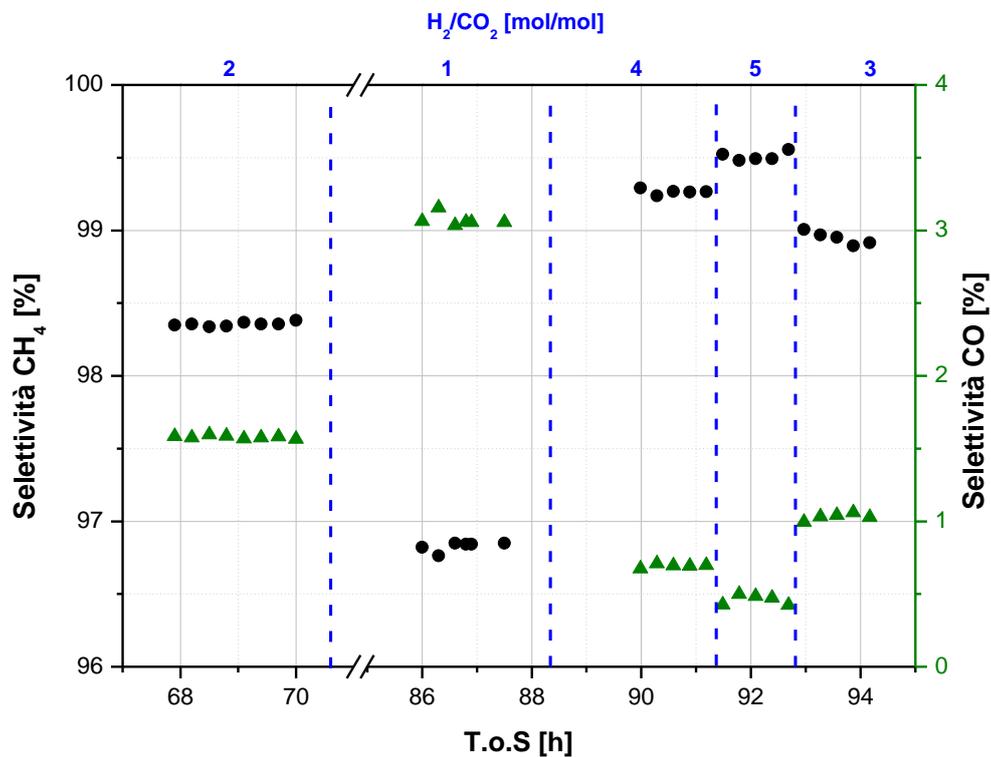


Figura 2.31. Effetto del rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  sulla conversione di  $\text{CO}_2$  per il catalizzatore commerciale ad una pressione di  $\text{H}_2$  costante e pari a 0.495 bar ( $T=300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P= 1 \text{ bar}$ ,  $\text{GHSV}= 3689 \text{ Ncm}^3/\text{h/g}_{\text{cat}}$ )

È interessante evidenziare come la selettività a metano aumenti e specularmente quella a CO diminuisca al crescere del rapporto tra i reagenti (Figura 2.32). Diminuendo il rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  da 5 ad 1 la selettività a metano decresce da un 99.5% fino ad 96.8%.



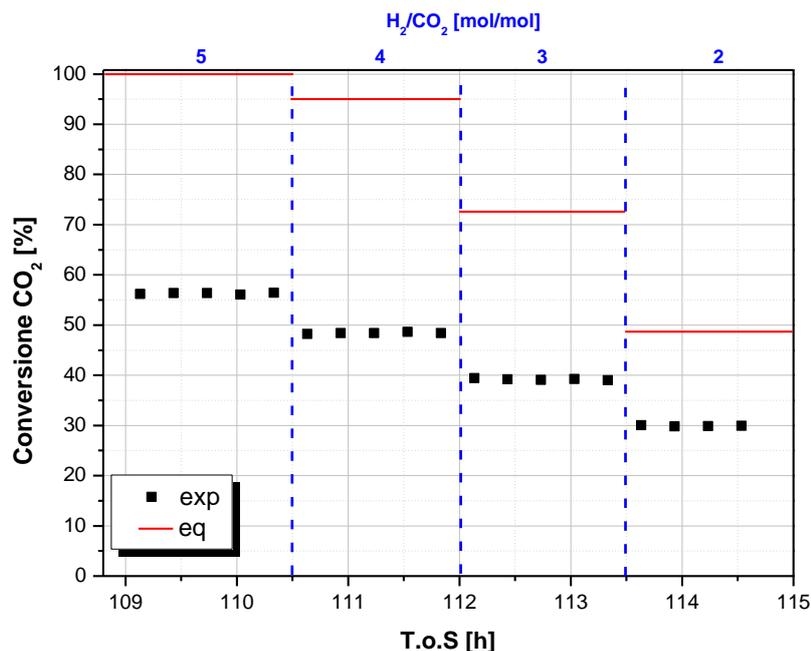


Figura 2.33. Effetto del rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sulla conversione di CO<sub>2</sub> per il catalizzatore commerciale ad una pressione di CO<sub>2</sub> costante e pari a 0.165 bar (T=300 °C, P= 1 bar, GHSV= 3689 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>)

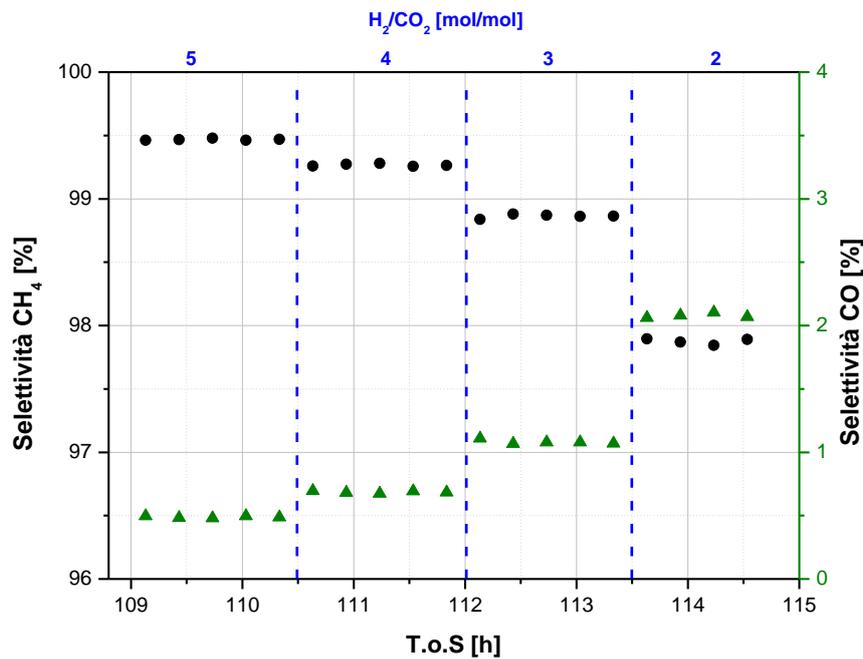


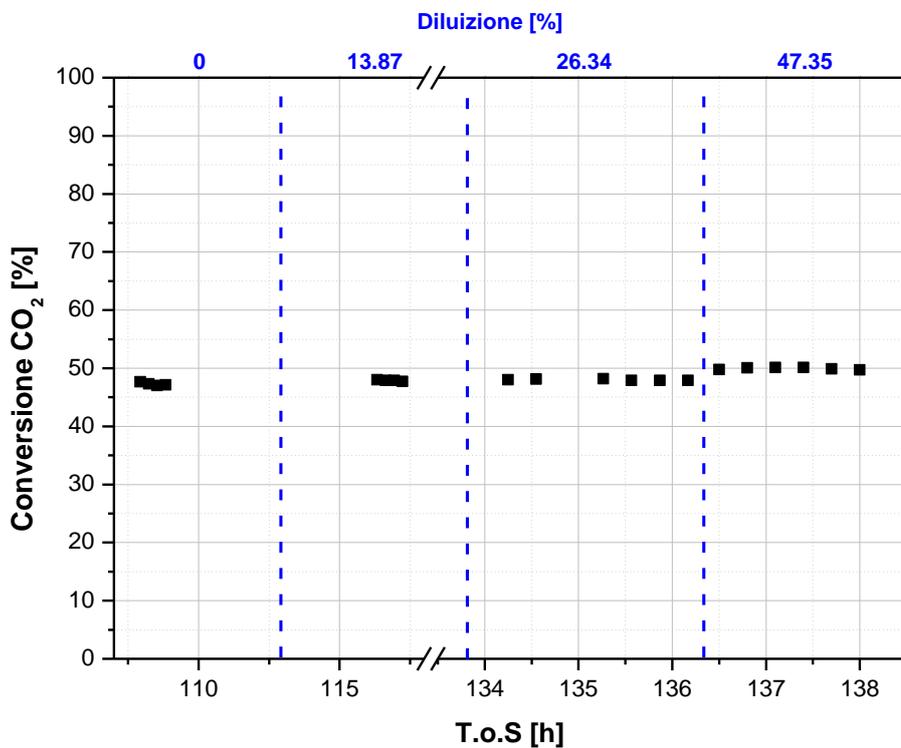
Figura 2.34. Effetto del rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sulla selettività a CH<sub>4</sub> e CO per il catalizzatore commerciale ad una pressione di CO<sub>2</sub> costante e pari a 0.165 bar (T=300 °C, P= 1 bar, GHSV= 3689 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>)

Le considerazioni fatte per il caso in cui si era fissata la pressione parziale di H<sub>2</sub> valgono anche quando viene fissata la pressione parziale di CO<sub>2</sub>.

### 3.4.6 Effetto della diluizione in alimentazione

L'effetto della diluizione è stato condotto modificando la percentuale di azoto contenuta nell'alimentazione da 0.82% un ad 47% facendo in modo che la GHSV rimanesse fissata ad un valore di 3689 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>. I test

sono stati condotti a 300°C ed con un rapporto  $H_2/CO_2$  pari a 4. Le prove a cui si fa riferimento sono le Prove 17-19 della Tabella 2.6, i risultati sono riportati in Figura 2.35.



## 4 Task C

### **Attività sperimentale di preparazione, caratterizzazione e testing di un catalizzatore modello**

#### 4.1 Introduzione

Viste le buone performance del sistema commerciale (0.5 wt.%) per la reazione di metanazione si è proceduto alla sintesi di un catalizzatore modello che avesse riproducesse la medesima formulazione, struttura e proprietà, conseguentemente un catalizzatore supportato e con un carico pari al 0.5 wt.% è stato preparato. La preparazione e i risultati della caratterizzazione e del testing sono di seguito riportati.

#### 4.2 Preparazione

Un catalizzatore con un carico pari 0.5 wt.% di rutenio è stato preparato mediante impregnazione wet di  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Come precursore della fase attiva è stata impiegata una soluzione di Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O diluita in acido nitrico (1.4 wt.% Ru). A seguito dell'impregnazione il catalizzatore è stato essiccato ad 80°C per tutta la notte e successivamente è stato calcinato per 3 ore in aria statica a 400°C impiegando una scalata di 2°C/min. Il catalizzatore così preparato è stato sottoposto ad una caratterizzazione fondamentale (analisi BET, diffrazione a raggi X, TPD e TPR in idrogeno). I risultati della caratterizzazione sono di seguito riportati.

#### 4.3 Caratterizzazione

##### 4.3.1 Analisi BET

In Tabella 3.1 sono riportati i risultati della BET per il catalizzatore e per il supporto. L'area superficiale del campione modello Ru-N#POLI è leggermente inferiore rispetto a quella del supporto, mentre il volume poroso è circa lo stesso, suggerendo l'assenza di fenomeni di pore blocking.

**Tabella 3.1. Risultati dell'analisi BET**

<b>Catalizzatore</b>	<b><math>A_s</math> [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b><math>V_p</math> [cm<sup>3</sup>/g]</b>	<b><math>D_p</math> [Å]</b>
<b>Ru-N#POLI</b>	189	0.487	71
<b><math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	199	0.486	73

##### 4.3.2 Analisi XRD

In Figura 3.1. vengono riportati i diffrattogrammi ottenuti per il campione modello Ru-N#POLI. I riferimenti in blu corrispondono ai picchi di RuO<sub>2</sub>, mentre quelli rossi indicano quelli del supporto,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dagli XRD è chiaramente osservabile come tutti i picchi presenti corrispondano a quelli della  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mentre la fase cristallina dell'ossido di rutenio per entrambi i catalizzatori non è visibile; ciò può essere imputato sia al basso carico di metallo sia ad un'elevata dispersione dei micro-cristalliti di rutenio.

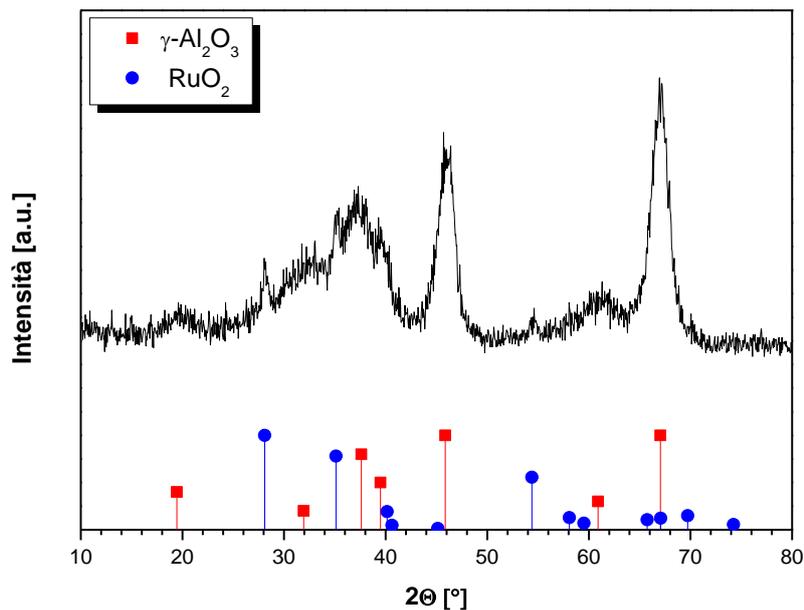


Figura 3.1. XRD per il catalizzatore modello

#### 4.3.3 Decomposizione in programmata di temperatura

La decomposizione in programmata di temperatura (TPD) del campione essiccato è stata condotta in elio ( $100 \text{ Ncm}^3/\text{h}/g_{\text{cat}}$ ) riscaldando il campione da temperatura ambiente fino a  $600^\circ\text{C}$  con una velocità di riscaldamento pari a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Gli andamenti, in termini di corrente ionica, delle specie ottenute durante il trattamento termico sono riportati in Figura 3.2.

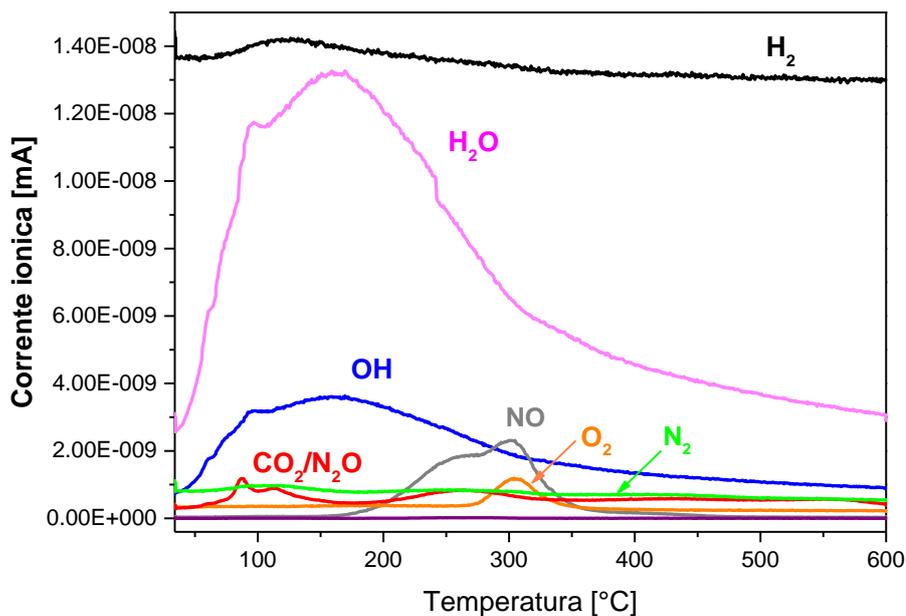


Figura 3.2. TPD per il campione essiccato

Si osserva che il segnale di H<sub>2</sub>O e del frammento OH incrementano da temperatura ambiente fino a raggiungere un massimo in corrispondenza di una temperatura prossima ai 150°C, un rilascio di CO<sub>2</sub> avviene tra 50°C e 150°C dovuto probabilmente alla decomposizione dei carbonati presenti sulla superficie. Infine, si osserva la formazione di: NO tra i 150°C e i 350°C, O<sub>2</sub> tra i 260°C e i 350°C e piccole tracce di N<sub>2</sub>. Queste specie sono dovute alla decomposizione dei nitrati presenti nel campione essiccato. I risultati di questa prova evidenziano che a seguito della procedura di calcinazione a 400°C tutti i nitrati presenti nel catalizzatore sono stati decomposti.

#### 4.3.4 Riduzione in programmata di temperatura

La prova TPR-H<sub>2</sub> è stata condotta con una corrente costituita da 2% O<sub>2</sub> in elio (60 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>) riscaldando il campione da temperatura ambiente fino a 400°C con una velocità di riscaldamento pari a 10°C/min. Gli andamenti, in termini di corrente ionica, delle specie ottenute durante la riduzione sono riportati in Figura 3.3.

Si registra un incremento del segnale relativo al H<sub>2</sub>O e al frammento OH, che raggiunge un massimo in corrispondenza di una temperatura di circa 100°C. In corrispondenza di questa temperatura si osserva anche la formazione di CO<sub>2</sub>. Per quanto riguarda l'idrogeno si riscontra un suo consumo tra i 190°C e 250°C, in corrispondenza di queste temperature l'ossido di rutenio (RuO<sub>2</sub>) viene ridotto alla corrispondente fase metallica. Il range di temperatura è in linea con quanto riportato in letteratura per la riduzione del rutenio [58].

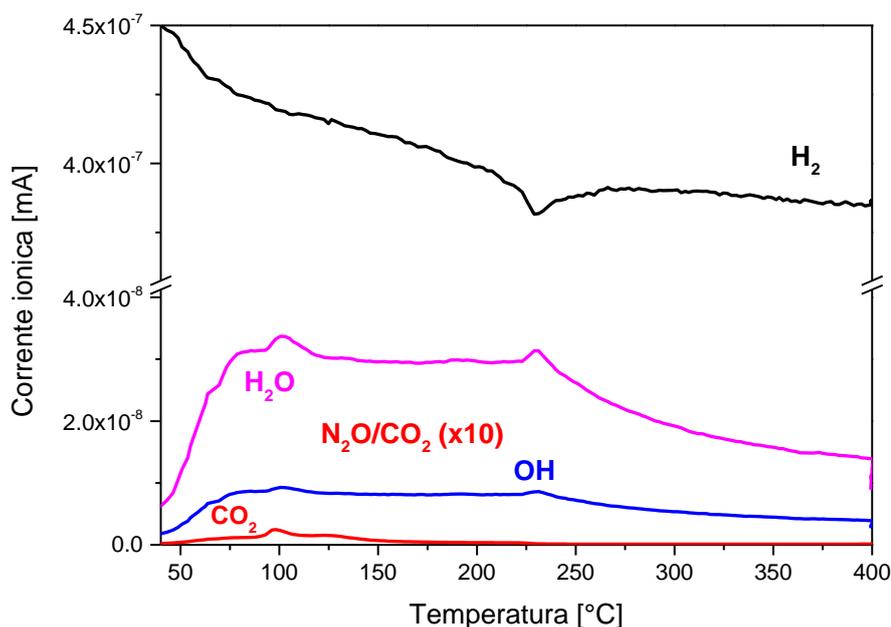


Figura 3.3. TPR-H<sub>2</sub> per il campione essiccato

#### 4.4 Test di attività catalitica

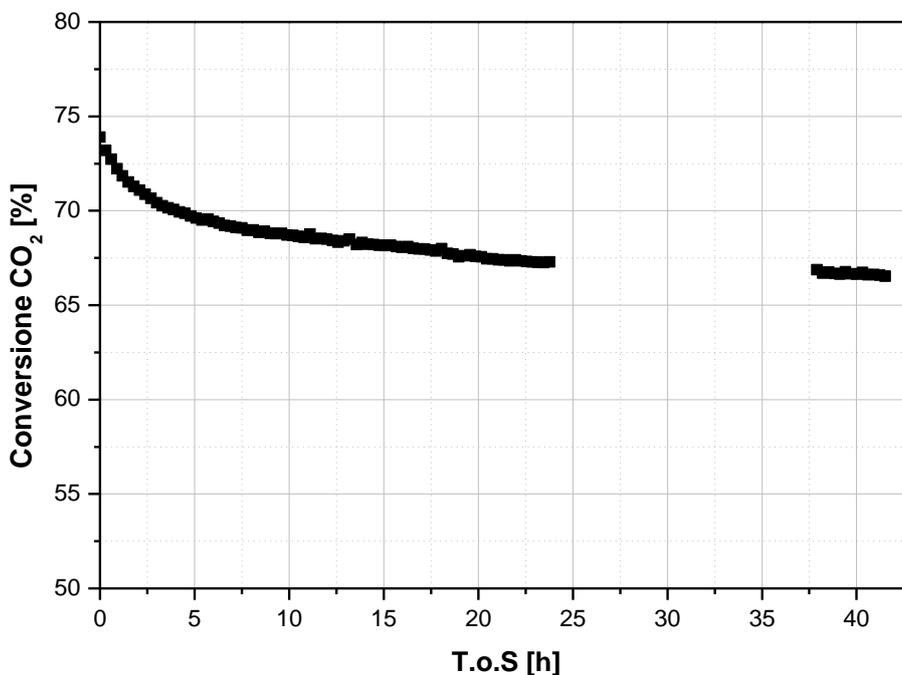
Il catalizzatore, denominato Ru-N#POLI, è stato testato alle condizioni riportate in Tabella 3.2 per un totale di circa 90 ore.

**Tabella 3.2 - Riassunto delle condizioni testate per il catalizzatore modello Ru-N#POLI**

Condizione	T [°C]	P [bar]	GHSV [Ncm <sup>3</sup> /h/g <sub>cat</sub> ]	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> [mol/mol]	H <sub>2</sub> IN [%]	CO <sub>2</sub> IN [%]	Inerte (Ar+N <sub>2</sub> ) [%]
1	350	1	3689	4	79.36	19.81	0.82
2	325	1	3689	4	79.36	19.81	0.82
3	300	1	3689	4	79.36	19.81	0.82
4	275	1	3689	4	79.36	19.81	0.82
5	300	1	5041	4	79.36	19.81	0.82
6	300	1	3689	4	79.36	19.81	0.82
7	300	1	1846	4	79.36	19.81	0.82
8	300	1	3689	1	49.73	48.26	1.99
9	300	1	3689	2	49.35	24.68	25.96
10	300	1	3689	3	49.57	16.52	33.89
11	300	1	3689	4	49.50	12.24	38.25
12	300	1	3689	5	49.57	9.91	40.50

4.4.1 *Transitorio del sistema catalitico*

In Figura 5.4 viene riportato l’andamento della conversione di CO<sub>2</sub> in funzione del T.o.S. nella *Condizione Standard 1* (T=350°C, P=1 bar, GHSV=3689 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol).



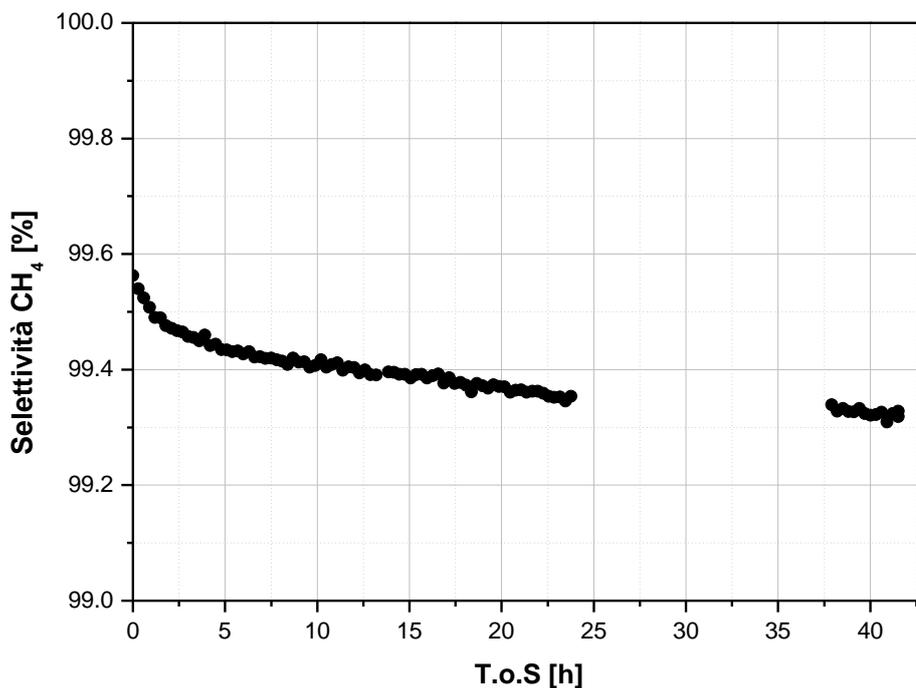
**Figura 3.4 – Andamento della conversione di CO<sub>2</sub> durante il transitorio del catalizzatore modello Ru-N#POLI (T=350°C, P= 1 bar, GHSV= 3689 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol)**

A T.o.S.=0 h il sistema risulta essere già attivo registrando una conversione del 74%. Questa progressivamente decresce e dopo 40 ore raggiunge le condizioni stazionarie, condizioni in cui la

conversione di CO<sub>2</sub> assume un valore pari al 66%. La discontinuità visibile tra T.o.S.=24 h e T.o.S.=37 h è dovuta all'impossibilità di condurre analisi durante la notte per esigenze impiantistiche

Confrontando l'andamento del transitorio di questo sistema con quello del catalizzatore commerciale si osserva sia un trend differente sia una conversione in condizioni stazionarie inferiore. Infatti, il catalizzatore Ru-N#POLI è caratterizzato da una progressiva riduzione dell'attività.

La Figura 3.5 mostra l'andamento della selettività a metano durante il transitorio. Come si vede anche la selettività presenta un andamento lievemente decrescente nel tempo, passando da un valore del 99.6% a T.o.S=0 ad un valore stabile pari a circa il 99.3%.



**Figura 3.5. Andamento della selettività a metano durante il transitorio del catalizzatore modello Ru-N#POLI (T=350°C, P= 1 bar, GHSV= 3689 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol)**

#### 4.4.2 Stabilità del sistema catalitico

Analogamente a quanto fatto per il sistema commerciale, in Figura 3.6 si riportano i valori di conversione di CO<sub>2</sub> in funzione del T.o.S ottenuti nella *Condizione Standard 2*, mentre in Figura 3.7 è riportata la selettività a metano nelle medesime condizioni.

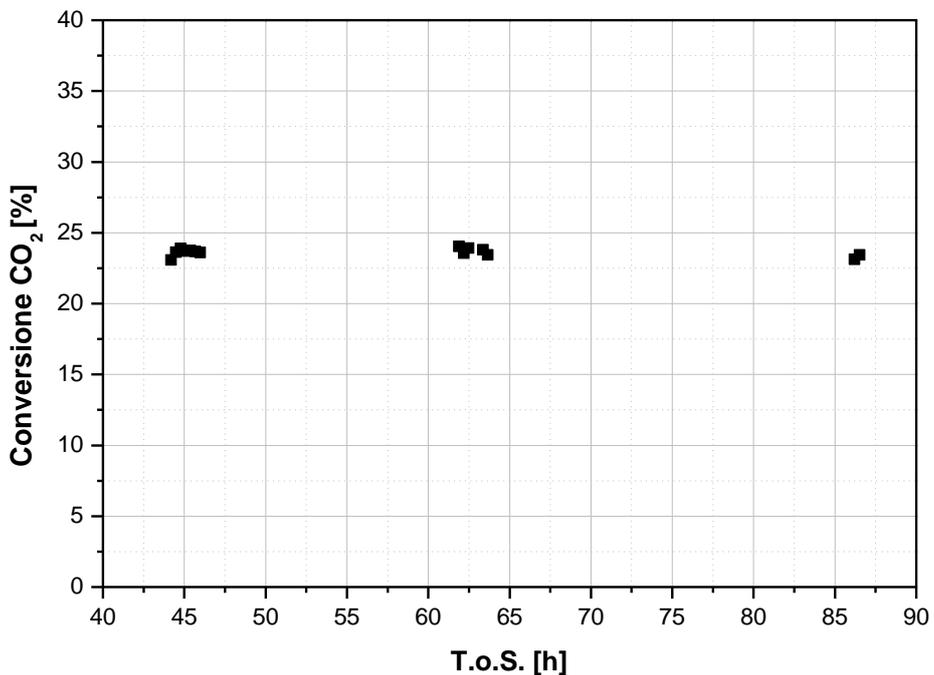


Figura 3.6- Conversione di CO<sub>2</sub> in funzione del T.o.S. per il catalizzatore modello Ru-N#POLI (T=300°C, P= 1 bar, GHSV= 3689 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol)

Il sistema risulta essere stabile in quanto dopo più di 85 ore è caratterizzato sia dalla stessa conversione (pari a circa il 24%), sia dalla la stessa selettività a metano (99.3%) che è invece riportata in Figura 3.7.

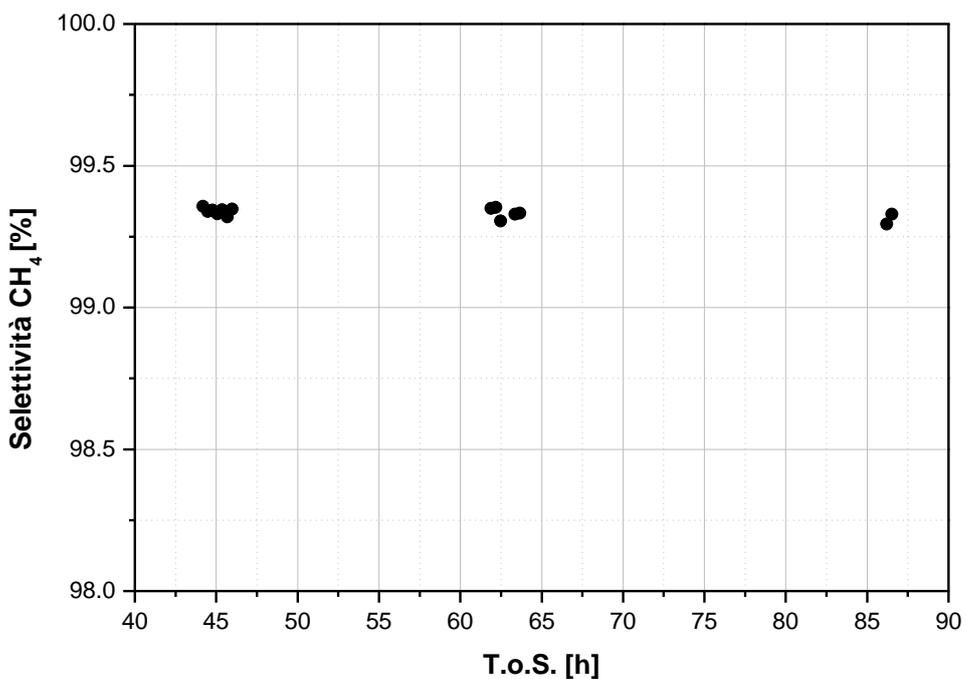
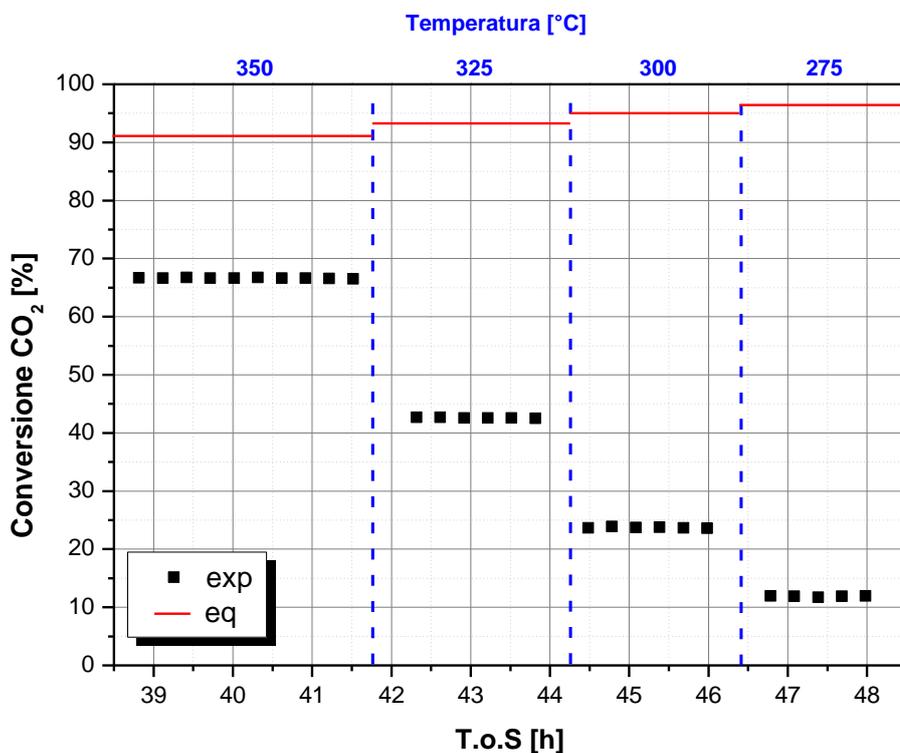


Figura 3.7- Selettività a metano in funzione del T.o.S. per il catalizzatore modello Ru-N#POLI (T=300°C, P= 1 bar, GHSV= 3689 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol)

#### 4.4.3 Effetto della temperatura

La reattività del sistema catalitico è stata valutata in un intervallo di temperatura che va dai 275°C ai 350°C (Prove 1-4, Tabella 3.2), mantenendo fissate le altre condizioni operative ( $P=1$  bar,  $GHSV = 3689$   $Ncm^3/h/g_{cat}$ ,  $H_2/CO_2 = 4$  mol/mol). I risultati, in termini di conversione di  $CO_2$  e selettività a metano, vengono riportati rispettivamente nelle Figura 3.8 e Figura 3.9.



**Figura 3.8. Effetto della temperatura sulla conversione di  $CO_2$  per il catalizzatore modello Ru-N#POLI ( $P= 1$  bar,  $GHSV= 3689$   $Ncm^3/h/g_{cat}$ ,  $H_2/CO_2=4$  mol/mol)**

Come si può osservare dal grafico in Figura 3.8, la conversione cresce all'aumentare della temperatura. Man mano che la temperatura cresce la conversione si avvicina sempre di più a quella all'equilibrio. Inoltre, si osserva che in tutte le condizioni investigate, anche quelle in cui la temperatura è elevata, non insorgono fenomeni di disattivazione.

Per quanto riguarda la selettività a metano, come si può notare dalla Figura 3.9, i valori sono decisamente alti (>99.2%). Essendo la reazione altamente selettiva, il linea con i sistemi commerciali, la temperatura non ha sostanzialmente alcun effetto. Anche in questo caso, come per il precedente sistema investigato, si osservano solo tracce di CO, la cui selettività è compresa tra lo 0.5% e lo 0.8%.

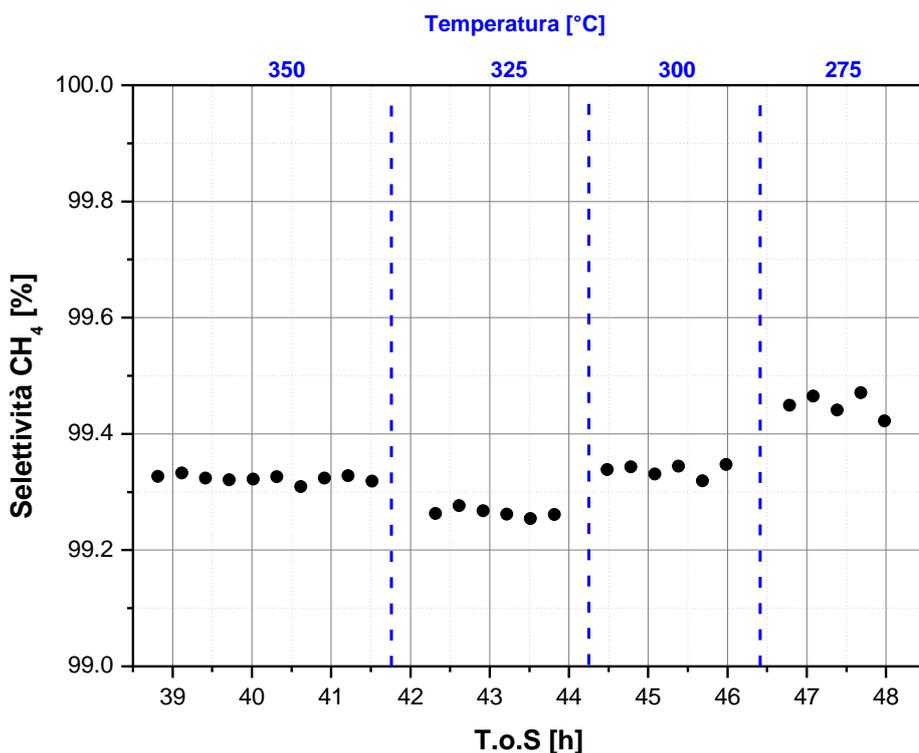


Figura 3.9. Effetto della temperatura sulla selettività a metano per il catalizzatore modello Ru-N#POLI (P= 1 bar, GHSV= 3689 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol)

#### 4.4.4 Effetto della GHSV

Lo studio dell'effetto della velocità spaziale è stato condotto investigando il range 1846-7373 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>, mantenendo le altre variabili operative ai valori definiti nella *Condizione Standard 2* (Prove 5-7, Tabella 3.2). In Figura 3.10 e Figura 3.11 si riportano gli andamenti di conversione e selettività a metano ottenuti.

La conversione di CO<sub>2</sub> decresce dal 37% fino al 19% (Figura 3.10) incrementando la velocità spaziale da 1846 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub> a 7373 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>, infatti la conversione è inversamente proporzionale alla GHSV.

Per quanto riguarda la selettività a metano, ancora una volta questa si conferma essere elevata (>99%), anche in questo caso la variazione con la GHSV è del tutto trascurabile.

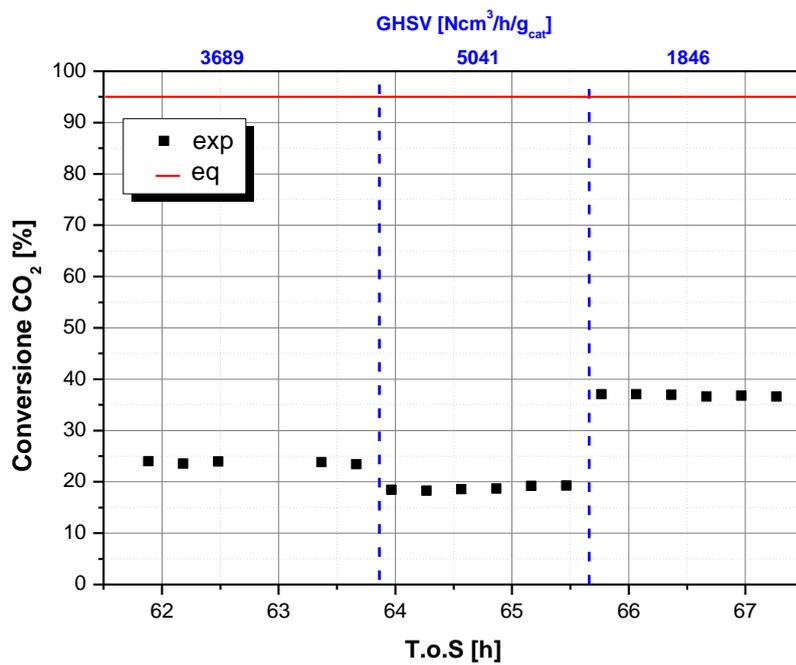


Figura 3.10. Effetto della GHSV sulla conversione di CO<sub>2</sub> per il catalizzatore modello Ru-N#POLI (T=300 °C, P= 1 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol)

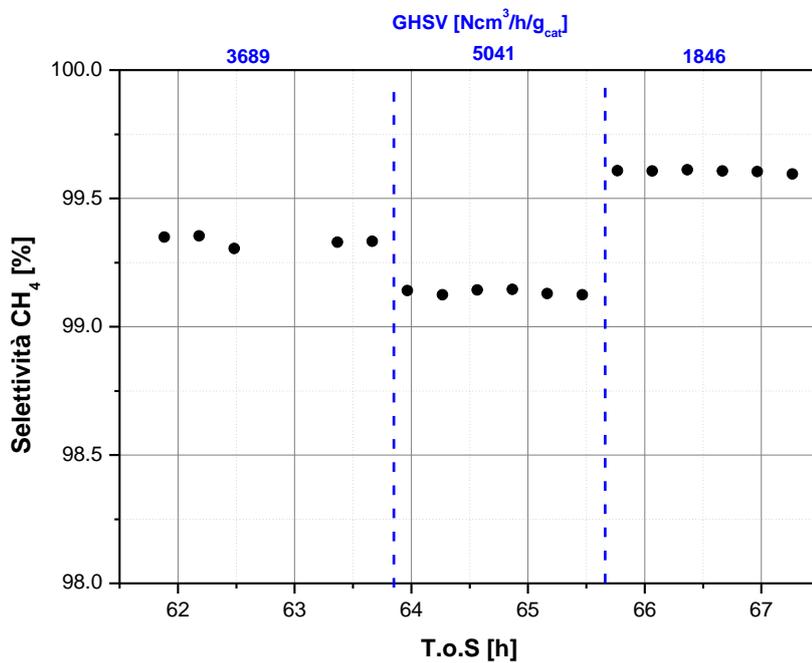


Figura 3.11. Effetto della GHSV sulla selettività a metano per il modello Ru-N#POLI (T=300 °C, P= 1 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol)

4.4.5 Effetto del rapporto  $H_2/CO_2$  in alimentazione

L'effetto del rapporto  $H_2/CO_2$  in alimentazione è stato investigato nel range tra 1 e 5. Tale studio è stato condotto mantenendo la pressione parziale di idrogeno costante e pari a 0.495 bar (Prove 8-12, Tabella 5.2). Gli altri parametri operativi sono quelli corrispondenti alla *Condizione Standard 2* ( $T=300^\circ C$ ,  $P=1$  bar,  $GHSV=3689$   $Ncm^3/h/g_{cat}$ ). Queste prove sono state condotte diluendo l'alimentazione con una quantità di azoto che permettesse di rispettare i vincoli sulle pressioni parziali, sulla GHSV e sul rapporto dei reagenti. Nelle Figure 3.12 e 3.13 è riportato rispettivamente l'effetto della variazione del rapporto  $H_2/CO_2$  sulla conversione di  $CO_2$  e sulla selettività a metano e CO, ad una pressione parziale di idrogeno costante e pari a **0.495 bar**.

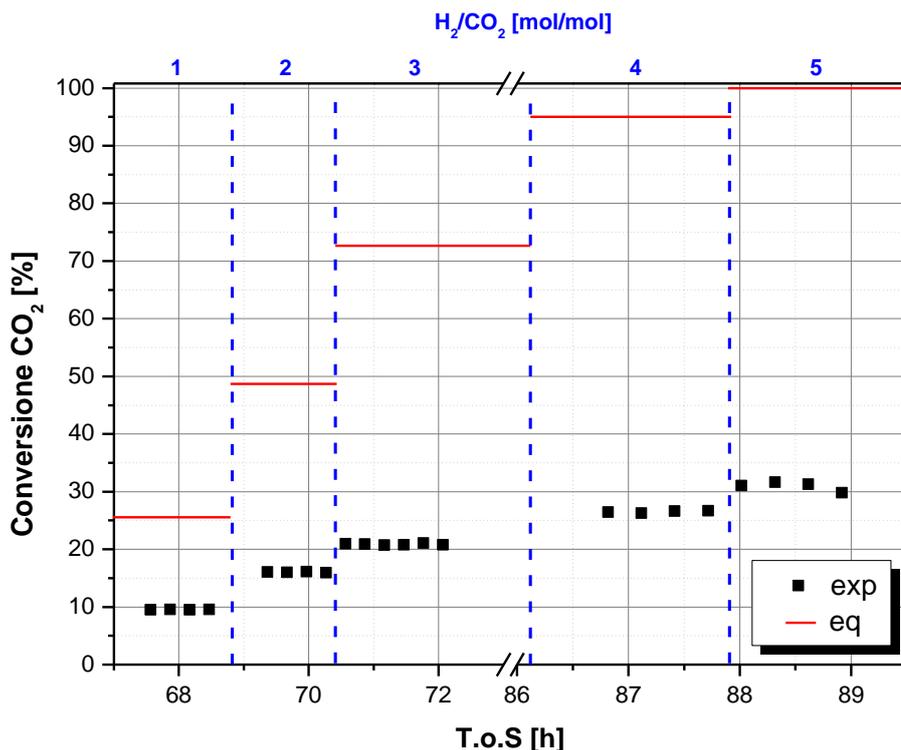


Figura 3.12. Effetto del rapporto  $H_2/CO_2$  sulla conversione di  $CO_2$  per il catalizzatore modello Ru-N#POLI ad una pressione di  $H_2$  costante e pari a 0.495 bar ( $T=300^\circ C$ ,  $P=1$  bar,  $GHSV=3689$   $Ncm^3/h/g_{cat}$ )

All'aumentare del rapporto da 1 a 5 la conversione aumenta dal 10% al 31%. La condizione operativa più vicina all'equilibrio termodinamico è a rapporto uguale ad uno. Diminuendo il rapporto  $H_2/CO_2$  da 5 ad 1 la selettività a metano decresce da un 99.4% fino ad 98.1%. Specularmente la selettività a CO passa da 0.6% a 1.8%.

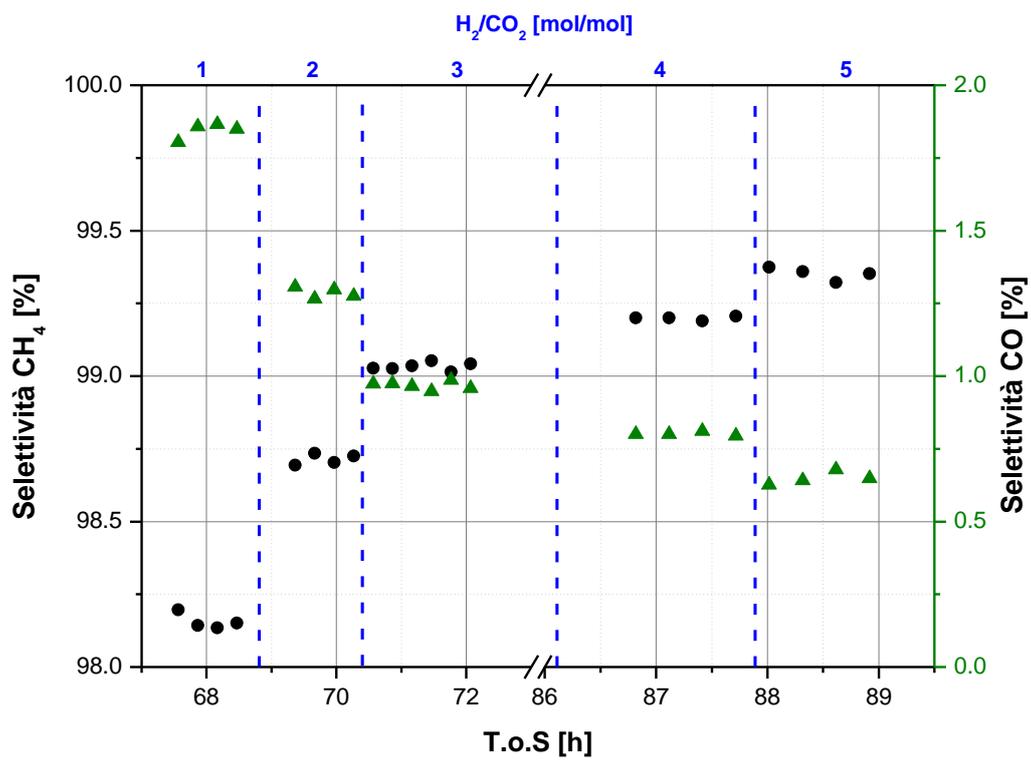


Figura 3.13. Effetto del rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sulla selettività a CH<sub>4</sub> e CO per il catalizzatore Ru-N#POLI ad una pressione di H<sub>2</sub> costante e pari a 0.495 bar (T=300 °C, P= 1 bar, GHSV= 3689 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>)

## 5 Task D

### Sviluppo di un modello cinetico

#### 5.1 Introduzione

Il modello cinetico di un sistema chimico reagente rappresenta lo strumento attraverso il quale è possibile descrivere il comportamento di tale sistema in funzione delle condizioni operative adottate. Nel presente Task verrà sviluppato un modello cinetico in grado di predire la conversione della CO<sub>2</sub> sulla base della regressione dei dati sperimentali, riportati nel precedente capitolo. Lo schema cinetico scelto per questo lavoro è caratterizzato dalla sola reazione di Sabatier (eq.4.1).



A questa reazione è stata assegnata un'espressione cinetica di tipo empirico, i cui parametri sono stati valutati accoppiando tale espressione con il modello di reattore. La ricerca dei parametri incogniti è stata condotta attraverso la scrittura di un opportuno codice di linguaggio Fortran® in grado di effettuare una regressione dei dati sperimentali raccolti. Una volta noti i parametri del modello cinetico scelto, è stato possibile effettuare delle simulazioni per le prestazioni del sistema catalitico, in termini di conversione della CO<sub>2</sub>, al variare delle condizioni operative (T, GHSV, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e diluizione).

#### 5.2 Equazioni cinetiche per la reazione di Sabatier

La reazione di Sabatier, seppur conosciuta da tempo, ad oggi non gode in letteratura di un ampio e solido background conoscitivo, soprattutto se investigata su catalizzatori a base di rutenio [60]. Sulla base dei risultati sperimentali si è ritenuto opportuno condurre lo studio cinetico considerando la sola reazione di metanazione da CO<sub>2</sub>. Questa approssimazione è giustificata in quanto, in tutte le condizioni sperimentali a cui sono stati testati i catalizzatori, la selettività a CH<sub>4</sub> è quasi completa (Task 3).

Il primo approccio allo studio cinetico, è stato individuare in letteratura le espressioni cinetiche solitamente impiegate per la metanazione da CO<sub>2</sub>. A tal proposito, il lavoro scientifico più rappresentativo è quello di Peter Lunde e Frank Kester [1]. Infatti, gli autori hanno condotto dei test sperimentali a pressione atmosferica ed in condizioni isoterme su un catalizzatore a base di rutenio (0.5% in peso di Ru supportato su  $\gamma$ -allumina) processando diverse miscele di reazione (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 2-4 mol/mol) ed investigando un range di temperatura compreso fra i 200°C e i 350°C. Valutando, quindi, le analogie presenti fra lo studio in questione ed il presente lavoro di tesi, si è deciso di considerare la cinetica proposta da questo lavoro come primo approccio.

In riferimento alla reazione (eq.4.1), scritta in condizioni di equilibrio, ed indicando con  $k_f$  la costante cinetica della reazione diretta e con  $k_r$  la costante cinetica della reazione inversa, il bilancio materiale per la CO<sub>2</sub> viene così rappresentato (eq.4.2):

$$-\frac{d[F_{CO_2}]}{dt} = k_f^n [P_{CO_2}]^n [P_{H_2}]^{4n} - k_r^n [P_{CH_4}]^n [P_{H_2O}]^{2n} \quad (4.2)$$

In cui  $n$  è una costante empirica da determinare.

Quando l'equilibrio termodinamico viene raggiunto, e quindi  $-\frac{d[F_{CO_2}]}{dt} = 0$ , vale la seguente uguaglianza (eq.4.3):

$$K_e = \frac{k_f}{k_r} = [P_{CH_4}][P_{H_2O}]^2 / [P_{CO_2}][P_{H_2}]^4 \quad (4.3)$$

In questo modo l'esponente  $n$  si elide e la costante di equilibrio  $K_e$  viene definita nella sua forma classica.

Tenendo conto che  $K_e^n = k_f^n / k_r^n$ , l'equazione (eq.4.2) viene così riscritta:

$$-\frac{d[F_{CO_2}]}{dt} = k_f^n \left\{ [P_{CO_2}]^n [P_{H_2}]^{4n} - \frac{[P_{CH_4}]^n [P_{H_2O}]^{2n}}{(K_e(T))^n} \right\} \quad (4.4)$$

In questa forma, l'espressione (eq.4.4) esprime la dipendenza della costante cinetica nel parametro  $k_f$ , che può essere espresso con la relazione generale della costante di Arrhenius (eq.4.5):

$$k_f^n = k \exp(-E_a/RT) \quad (4.5)$$

Nell'espressione (eq.4.5) si identificano quindi, il fattore pre-esponenziale  $k$ , l'energia di attivazione della reazione di Sabatier  $E_a$ , la costante dei gas  $R$  e la temperatura  $T$ .

La costante di equilibrio anch'essa funzione della temperatura, viene calcolata attraverso l'impiego di un'espressione (eq.4.6) proveniente dai dati termodinamici rielaborati da Wagman *et al.*[61] in accordo con i metodi descritti da Pitzer e Brewer [62]:

$$K_e(T) = \exp \left[ \left( \frac{1.0}{1.987} \right) * \left( \frac{56000}{T_k^2} + \frac{34633}{T_k} - 16.4 \ln(T_k) + 0.00557 * T_k \right) + 33.165 \right] \quad (4.6)$$

Dove  $T_k$  è la temperatura espressa in Kelvin.

La forma finale dell'espressione cinetica (eq.4.7) diviene quindi:

$$-\frac{d[F_{CO_2}]}{dt} = r_{CO_2} = k \exp(-E_a/RT) \left\{ [P_{CO_2}]^n [P_{H_2}]^{4n} - \frac{[P_{CH_4}]^n [P_{H_2O}]^{2n}}{(K_e(T))^n} \right\} \quad (4.7)$$

dove  $k$ ,  $E_a$  e  $n$  sono i parametri che devono essere determinati dalla regressione dei dati sperimentali.

### 5.3 Modello del reattore

La legge cinetica definita precedentemente (eq.4.7) deve essere integrata in un modello fluidodinamico del reattore di laboratorio prima di poter procedere con la regressione dei dati sperimentali. Il modello deve essere rappresentativo della fenomenologia che caratterizza il reattore, pur mantenendo caratteristiche di semplicità dal punto di vista matematico. Volendo evitare eccessive semplificazioni, è doveroso premettere alla scrittura delle equazioni di bilancio una verifica dello schema fluidodinamico del reattore.

L’impianto di laboratorio impiegato per la raccolta dei dati sperimentali è costituito da un reattore tubolare a letto fisso (FBR). I reattori di laboratorio vengono progettati seguendo opportuni criteri, con lo scopo di facilitare l’ottenimento di dati da destinarsi alla modellazione cinetica. Nel caso di reattori tubolari, il sistema viene progettato affinché esso funzioni secondo lo schema fluidodinamico “plug-flow”. Un reattore “plug-flow” funziona secondo uno schema asintotico rappresentativo di una situazione in cui un pacchetto fluido entrante nel sistema mantiene la propria identità fino alla sezione di uscita, dando origine ad un unico valore del tempo di contatto.

Si riportano in Tabella 4.1 i parametri fondamentali rilevati per il reattore tubolare FBR di laboratorio impiegato e, per confronto, il range tipico che è necessario rispettare per ogni variabile affinché il sistema si comporti come “plug-flow”.

**Tabella 4.1. Parametri fondamentali rilevati per il reattore tubolare impiegato confrontati con i valori tipici in reattori del tipo "plug-flow"**

<b>PARAMETRO</b>	<b>Unità di misura</b>	<b>Valore rilevato</b>	<b>Valore tipico</b>
<b>Diametro interno reattore (<math>D_{IN}</math>)</b>	mm	11	3 – 15
<b>Diametro particelle catalitiche (<math>D_p</math>)</b>	mm	<0.106	0.01 – 1
<b>Altezza letto catalitico</b>	mm	~12.5	5 – 150
<b>Quantità di catalizzatore caricato</b>	g	0.75	0.02 – 2
<b>Diluizione del catalizzatore (<math>W_c:W_i</math>)</b>	-	0	0 – 10
<b>Portata totale alimentata</b>	Nl/h	1.4-5.5	3 – 60

Affinché un reattore tubolare rispetti lo schema fluidodinamico “plug-flow” è necessario che siano verificate le seguenti condizioni:

- Assenza di back-mixing, ovvero assenza di dispersione assiale;
- Assenza di gradienti radiali di temperatura e materia, ovvero totale dispersione radiale.

Lo stato fluidodinamico del reattore di laboratorio può presentare delle deviazioni dal comportamento ideale “plug-flow”. In particolare gli elementi di fluido possono seguire percorsi diversi rispetto a quelli ideali per effetto della presenza di spazi morti, fenomeni ricircolatori interparticellari e canalizzazioni. Tutto ciò comporta l’instaurarsi di una distribuzione del tempo di contatto entro il reattore (*RTD, Residence Time Distribution*) a causa della quale alcuni filetti di fluido permarranno entro il sistema per più tempo rispetto alla condizione ideale, mentre altri usciranno prima dal letto catalitico per effetto di by-pass. La curva RTD, o curva di distribuzione del tempo di contatto, si può ottenere sperimentalmente introducendo nel reattore un tracciante con un segnale di concentrazione a gradino. Quanto più il sistema si discosta dall’idealità tanto più in uscita dal reattore si otterrà un segnale a sigmoide.

La regola pratica che si deve osservare per limitare i fenomeni di by-pass suggerisce un limite inferiore (eq. 4.8) al rapporto tra diametro interno del reattore ( $D_{IN}$ ) e diametro delle particelle catalitiche ( $D_p$ )

$$\frac{D_{IN}}{D_p} > 10 \quad (4.8)$$

Se le particelle di catalizzatore sono troppo grandi rispetto al diametro interno del reattore le disuniformità del grado di vuoto del letto catalitico incrementano favorendo i fenomeni di by-pass in corrispondenza della parete dove il fluido incontra un cammino preferenziale a bassa perdita di carico. Ne risulta un profilo di velocità lineare che non è piatto sulla sezione del reattore, ma che presenta dei massimi in prossimità della parete.

Il reattore al letto fisso di laboratorio oggetto della modellazione è strumentato con una termocoppia installata lungo l'asse dello stesso reattore. La presenza della stessa può indurre ulteriori disturbi fluidodinamici accentuando l'effetto di by-pass. E' stata considerata questa problematica modificando la regola precedentemente scritta come segue (eq.4.9):

$$\frac{D_{IN}}{2 \cdot D_p} > 10 \quad (4.9)$$

La relazione ottenuta è più restrittiva della precedente in quanto al diametro interno è stato sostituito il raggio interno del reattore. In ogni caso, osservando i dati riportati in Tabella 4.1, avendo il reattore un diametro interno di 11 mm e le particelle catalitiche un diametro massimo di 0.106 mm, l'equazione (eq.4.9) risulta soddisfatta.

I fenomeni di distribuzione del tempo di residenza fino a qui discussi, tengono conto di deviazioni dal comportamento fluidodinamico ideale a livello macroscopico. Dal punto di vista della scala molecolare le deviazioni dal comportamento "plug-flow" sono dovute alla nascita di fenomeni diffusivi assiali (back-mixing) che si originano spontaneamente quando la struttura geometrica del reattore e le condizioni di esercizio sono tali da favorire l'instaurarsi di gradienti assiali di materia e temperatura.

La presenza di gradienti di materia lungo la direzione assiale del reattore è una proprietà intrinseca dei reattori tubolari. Tuttavia, è possibile lavorare in condizioni tali per cui i gradienti di materia influiscono poco.

La situazione critica da evitare è quella di avere un sistema di reazione che opera elevate conversioni su letti catalitici "corti". Infatti, è necessario mantenere un letto catalitico sufficientemente lungo per limitare i gradienti materiali e termici e lavorare con portate in alimentazione non troppo basse così da assicurare una velocità convettiva sufficientemente superiore rispetto ai moti diffusivi.

La diffusività assiale può essere stimata mediante correlazioni semi-empiriche che consentono la valutazione del numero adimensionale di Peclét, in ragione delle proprietà fisiche e fluidodinamiche del sistema.

Una relazione che può essere impiegata per reattori catalitici a letto fisso è la seguente (eq.4.10):

$$\frac{1}{Pe_A} = \frac{0.5}{1 + \frac{3.8}{Re \cdot Sc}} + \frac{0.3}{Re \cdot Sc} \quad (4.10)$$

dove **Re** è il numero di Reynolds, **Sc** il numero di Schmidt e **Pe<sub>A</sub>** è il numero di Peclét assiale.

Il numero di Peclét assiale, equazione (eq.4.11), definito in seguito, misura l'importanza relativa della velocità convettiva rispetto alla diffusività assiale ed è esprimibile come:

$$Pe_A = V \cdot \frac{D_p}{D_a} \quad (4.11)$$

Dove  $D_p$  [m] è il diametro della particella,  $D_a$  [m<sup>2</sup>/s] è la diffusività assiale e  $V$  [m/s] è la velocità fluidodinamica.

Affinché la diffusività assiale sia trascurabile rispetto al moto convettivo è necessario che il numero di Peclét sia superiore a due. Per soddisfare tale regola deve essere (eq.4.12):

$$\frac{H}{D_p} > 100 \quad (4.12)$$

con  $H$  altezza del letto catalitico, modulabile mediante diluizione con inerte, e  $D_p$  diametro delle particelle catalitiche.

Facendo riferimento ai dati riportati in Tabella 5.1, avendo il letto catalitico un'altezza pari a 12.5 mm ed essendo il diametro massimo delle particelle catalitiche pari a 0.106 mm, la relazione (eq.4.12) risulta soddisfatta.

Infine, è buona regola realizzare reattori di laboratorio isotermi e isobari in modo da semplificare la descrizione modellistica del sistema ed ottenere dei dati cinetici ragionevoli. La perdita di carico tra monte e valle del letto catalitico può essere evitata o limitata lavorando con basse portate e con particelle catalitiche di diametro non troppo piccolo. Nel presente lavoro di tesi le perdite di carico sono sempre state trascurabili per cui si può considerare il reattore isobaro.

Per realizzare un reattore isoterma è necessario smorzare il più possibile il profilo assiale di temperatura. Una possibilità è quella di diluire il catalizzatore con inerte in modo da limitare la densità del calore di reazione, distribuendola meglio lungo il reattore. In altre parole, come già osservato discutendo degli effetti di back-mixing, è necessario evitare conversioni elevate su letti catalitici corti. Tuttavia, nelle prove condotte si è scelto di esercire il reattore non diluendo il catalizzatore con un inerte questo per poter eventualmente caratterizzare i catalizzatori al termine del test, ma la lunghezza del letto è sempre stata superiore al valore critico riportato in Tabella 4.1.

I reattori tubolari "plug-flow" sono descrivibili con modelli a gradiente massimo, ovvero con modelli a trasporto monodirezionale rappresentativi di una configurazione fluidodinamica in cui si osserva una variazione dei parametri operativi unicamente lungo la direzione assiale del reattore. Dal punto di vista matematico tale situazione è descrivibile mediante equazioni differenziali ordinarie.

Il comportamento materiale del reattore di laboratorio FBR è stato descritto impiegando equazioni di bilancio per le specie chimiche di interesse nella reazione di metanazione.

Pertanto, le specie chimiche oggetto della scrittura dei bilanci materiali sono CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub>, oltre che eventuali inerti (argon, impiegato come standard interno, ed azoto, impiegato come diluente).

Le equazioni di bilancio (eq.4.13-4.17), che costituiscono il modello del reattore sono riportate di seguito:

$$\frac{dF_{CO_2}}{dW_{cat}} = -r_{CO_2} \quad (4.13)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dW_{cat}} = -4 \cdot r_{CO_2} \quad (4.14)$$

$$\frac{dF_{CH_4}}{dW_{cat}} = r_{CO_2} \quad (4.15)$$

$$\frac{dF_{inerte}}{dW_{cat}} = 0 \quad (4.16)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dW_{cat}} = 2 \cdot r_{CO_2} \quad (4.17)$$

Dove:

$F_i$  = portata molare della specie i-esima [mol/s]

$W_{cat}$  = carico di catalizzatore presente nel reattore [g]

$r_{CO_2}$  = velocità di formazione del metano [mol/s/g<sub>cat</sub>]

Le condizioni iniziali, fornite in corrispondenza della sezione di ingresso del letto catalitico ( $z = 0$ ) sono note e sono definite in base alla prova sperimentale che si vuole condurre. Queste sono riportate di seguito (eq 4.18-4.21):

$$F_{CO_2}^0 = (1 - y_{inerte}^0) \cdot \frac{F_{tot}}{1 + \frac{H_2}{CO_2} \Big|_{IN}} \quad (4.18)$$

$$F_{H_2}^0 = F_{CO_2}^0 \cdot \frac{H_2}{CO_2} \Big|_{IN} \quad (4.19)$$

$$F_{H_2O}^0 = F_{CH_4}^0 = 0 \quad (4.20)$$

$$F_{inerte}^0 = y_{inerte}^0 \cdot F_{tot} \quad (4.21)$$

## 5.4 Regressione dei dati sperimentali

Come anticipato, l'ottenimento dei parametri adattivi per l'espressione cinetica avviene mediante regressione non lineare dei dati sperimentali attraverso il modello cinetico illustrato nel Par.4.2.

La cinetica di reazione, qualunque essa sia, viene incorporata nel modello del reattore tubolare "plug-flow" ed il tutto implementato in un programma di calcolo in linguaggio Fortran®, associato ad una routine di regressione non lineare multi risposta (BURNEL) sviluppata dal Prof. Buzzi-Ferraris [64].

L'integrazione del sistema di equazioni differenziali con condizioni iniziali avviene grazie alla routine di letteratura SDRIV [64], la quale sfrutta metodi multi valore, con passo ed ordine di integrazione variabile, in modo da assicurare una precisione prefissata. La routine di regressione sfrutta algoritmi robusti ed efficienti per realizzare regressioni non lineari multi risposta e la relativa analisi statistica, assicurando un'elevata precisione e un ridotto tempo di calcolo.

Il programma di calcolo richiede all'utente un file di input contenente i dati sperimentali di conversione della CO<sub>2</sub> (variabile dipendente) con le corrispondenti condizioni operative (variabili indipendenti). Le variabili indipendenti di input sono: la temperatura, la pressione, il rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> in alimentazione, la GHSV e la percentuale di inerte (Ar + N<sub>2</sub>) in alimentazione. Inoltre, tra i dati di input l'utente dovrà fornire un valore di primo tentativo per i parametri, la varianza dei dati sperimentali (calcolata come media delle varianze dei dati sperimentali di conversione di CO<sub>2</sub> per tutte le diverse condizioni operative fissate) ed il numero massimo di passi di integrazione. A partire dai parametri cinetici di primo tentativo forniti dall'utente, la routine SDRIV integra il sistema di equazioni di bilancio fornendo la previsione della conversione del reagente in corrispondenza della sezione di uscita del reattore. Nel caso venga fornita un'unica varianza per tutto il data set, i nuovi parametri cinetici adattivi vengono stimati dalla routine minimizzando la seguente funzione obiettivo (eq.4.22):

$$F = \frac{\sum_{i=1}^k (y_{sp,i} - y_{calc,i})^2}{s^2} \quad (4.22)$$

Dove  $k$  è il numero di prove sperimentali impiegate per la regressione,  $s^2$  è la varianza della variabile dipendente,  $y_{sp,i}$  sono le variabili sperimentali fornite ( $\chi_{CO_2,sp}$ ) ed infine  $y_{calc,i}$  sono le variabili calcolate ( $\chi_{CO_2,calc}$ ).

La funzione  $F$  rappresenta il rapporto tra la sommatoria dei quadrati degli scarti tra dati sperimentali e calcolati dal modello e la varianza delle prove.

La varianza delle prove, relazione (eq.4.23), può essere valutata come segue:

$$s^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\sum_{j=1}^{p_i} (\chi_{CO_2,ij}^{sp} - \overline{\chi_{CO_2,i}^{sp}})^2}{p_i - 1} \quad (4.23)$$

Dove  $p_i$  il numero delle repliche della condizione sperimentale i-esima,  $\chi_{CO_2ij}^{sp}$  è la conversione di CO<sub>2</sub> relativa alla prova j-esima nella condizione i-esima,  $\overline{\chi_{CO_2,i}^{sp}}$  è la conversione di CO<sub>2</sub> media delle prove  $p_i$  replicate nelle stesse condizioni ed  $n$  è il numero delle condizioni investigate.

Un'altra possibilità è quella di esprimere la varianza come media pesata sul numero delle prove di cui si compone il set di dati (eq.4.24):

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n p_i \cdot \frac{\sum_{j=1}^{p_i} (\chi_{CO_2,ij}^{sp} - \overline{\chi_{CO_2,i}^{sp}})^2}{p_i - 1}}{k} \quad (4.24)$$

dove  $k$  è il numero totale delle prove sperimentali effettuate.

La varianza così valutata è fornita come dato di input al codice di regressione.

Il set di dati sperimentali impiegati nella regressione non lineare per la stima dei parametri deve soddisfare i seguenti criteri:

- T.o.S. superiori alle 40 ore per escludere il transitorio;
- Mantenimento di ogni condizione sperimentale per almeno un paio d'ore in modo da verificarne la stazionarietà;
- Errore del bilancio atomico al carbonio minore del  $\pm 8\%$ .

## 5.5 Studio cinetico

### 5.5.1 Regressione

La Tabella 4.2 riporta il set di dati sperimentali, nelle unità di misura richieste dal codice Fortran<sup>®</sup>, impiegati per la modellazione cinetica.

**Tabella 4.2. Set di dati Input per la regressione per il catalizzatore modello Ru-N#POLI**

<i>Prova</i>	<i>P</i> [bar]	<i>T</i> [°C]	<i>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></i> [mol/mol]	<i>GHSV</i> [Ncm <sup>3</sup> /h/gcat]	<i>Inerte (Ar+N<sub>2</sub>)</i> [%]	<i>χ<sub>co2</sub></i> [-]
1	1	300	4	3689	0.82	0.2308
2	1	300	4	3689	0.82	0.2362
3	1	300	4	3689	0.82	0.2388
4	1	300	4	3689	0.82	0.2369
5	1	300	4	3689	0.82	0.2375
6	1	300	4	3689	0.82	0.2366
7	1	300	4	3689	0.82	0.2360
8	1	300	3	3689	33.89	0.2090
9	1	300	3	3689	33.89	0.2088
10	1	300	3	3689	33.89	0.2071
11	1	300	3	3689	33.89	0.2075
12	1	300	3	3689	33.89	0.2107
13	1	300	3	3689	33.89	0.2078
14	1	300	4	3689	38.25	0.2644
15	1	300	4	3689	38.25	0.2625
16	1	300	4	3689	38.25	0.2660
17	1	300	4	3689	38.25	0.2666
18	1	300	5	3689	40.50	0.3101
19	1	300	5	3689	40.50	0.3160
20	1	300	5	3689	40.50	0.3122
21	1	300	4	5041	0.82	0.1846
22	1	300	4	5041	0.82	0.1829
23	1	300	4	5041	0.82	0.1857
24	1	300	4	5041	0.82	0.1867

25	1	300	1	3689	1.99	0.0941
26	1	300	1	3689	1.99	0.0958
27	1	300	1	3689	1.99	0.0952
28	1	300	1	3689	1.99	0.0958
29	1	300	2	3689	25.96	0.1605
30	1	300	2	3689	25.96	0.1601
31	1	300	2	3689	25.96	0.1610
32	1	300	2	3689	25.96	0.1591
33	1	350	4	3689	0.82	0.6665
34	1	350	4	3689	0.82	0.6663
35	1	350	4	3689	0.82	0.6671
36	1	350	4	3689	0.82	0.6660
37	1	350	4	3689	0.82	0.6662
38	1	350	4	3689	0.82	0.6659
39	1	350	4	3689	0.82	0.6653
40	1	325	4	3689	0.82	0.4266
41	1	325	4	3689	0.82	0.4266
42	1	325	4	3689	0.82	0.4258
43	1	325	4	3689	0.82	0.4254
44	1	325	4	3689	0.82	0.4258
45	1	325	4	3689	0.82	0.4255
46	1	275	4	3689	0.82	0.1194
47	1	275	4	3689	0.82	0.1187
48	1	275	4	3689	0.82	0.1171
49	1	275	4	3689	0.82	0.1187
50	1	275	4	3689	0.82	0.1195

La varianza dei dati di conversione di CO<sub>2</sub>, altro parametro da fornire come input al programma Fortran®, è pari a 2.5522 E-6.

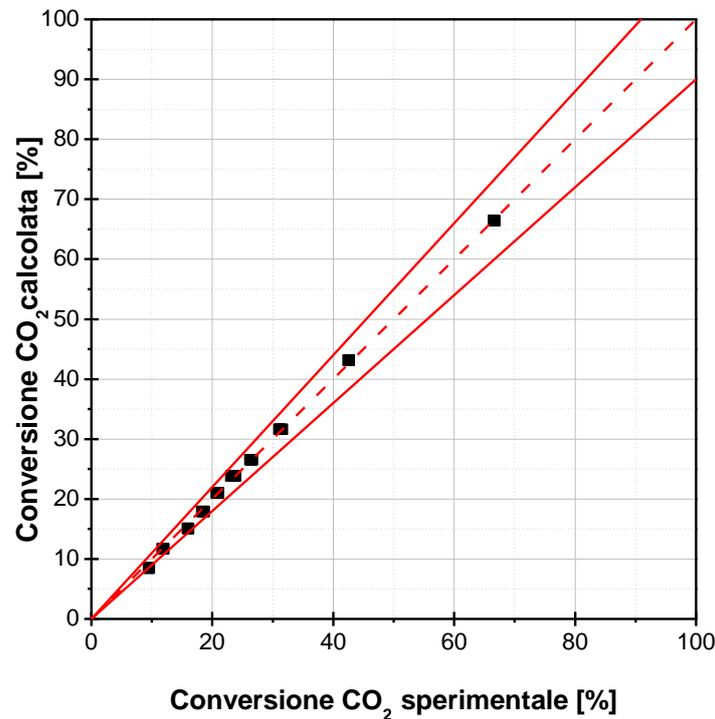
Dalla regressione dei dati sperimentali raccolti al variare delle singole prove si riportano di seguito i risultati numerici ottenuti dei parametri per il modello cinetico.

**Tab.4.3. Risultati ottenuti dalla regressione del set di dati sperimentali per il catalizzatore modello Ru-N#POLI**

$E_{att} [kJ/mol]$	$n$	$k [mol/(s * g_{cat} * atm^{5n})]$
80.832	0.1386	81.8015

I risultati ottenuti presentano un indice di correlazione pari 0.999 ed un errore medio pari al 2.35% tra il valore di conversione di CO<sub>2</sub> sperimentale ed il valore di conversione previsto dal modello con i parametri adattivi riassunti nella Tab.4.3. Si osserva che l'energia di attivazione è leggermente superiore rispetto a quella proposta da Lunde et al. [1] (70.671 kJ/mol)), mentre l'ordine di reazione è leggermente inferiore. Il controllo delle prestazioni del modello viene effettuato mediante un parity-plot, dove i dati di conversione della CO<sub>2</sub> calcolata dal modello sono diagrammati in funzione della conversione della CO<sub>2</sub> osservata sperimentalmente (Figura 4.1). Si sono ritenute ragionevoli le previsioni che rientrano all'interno

di una banda di variazione pari al  $\pm 10\%$  rispetto alla bisettrice, come si può osservare dalla Figura 4.1 si osserva che le previsioni sono soddisfacenti.



**Figura 4.1. Parity-plot per il catalizzatore modello Ru-N#POLI**

### 5.5.2 Simulazione degli effetti

La bontà del modello analizzato in termini di parity-plot, viene ora verificata simulando gli effetti delle variabili operative ( $T$ , GHSV e il rapporto  $H_2/CO_2$  in alimentazione) e confrontando gli andamenti ottenuti dalla simulazione con i dati sperimentali.

#### 5.5.2.1 Effetto della temperatura

Si riporta di seguito il diagramma relativo alla simulazione dell'effetto della temperatura di esercizio sulla conversione di  $CO_2$  (Figura 4.2). Dal punto di vista qualitativo, il modello propone un buon andamento dell'effetto della temperatura in accordo con i dati sperimentali. Si nota come inizialmente, all'aumentare della temperatura la conversione di  $CO_2$  aumenta con pendenza quasi lineare, questo perché il sistema si trova in condizioni cinetiche. Successivamente, in corrispondenza di un ulteriore aumento della temperatura ( $T > 350^\circ C$ ), il modello rispetta il vincolo termodinamico.

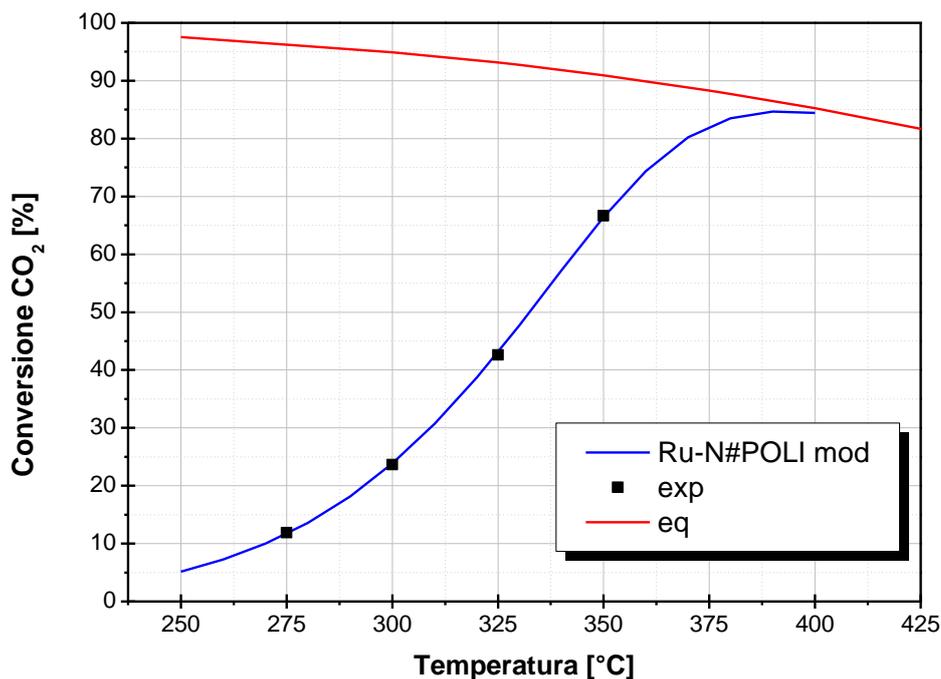
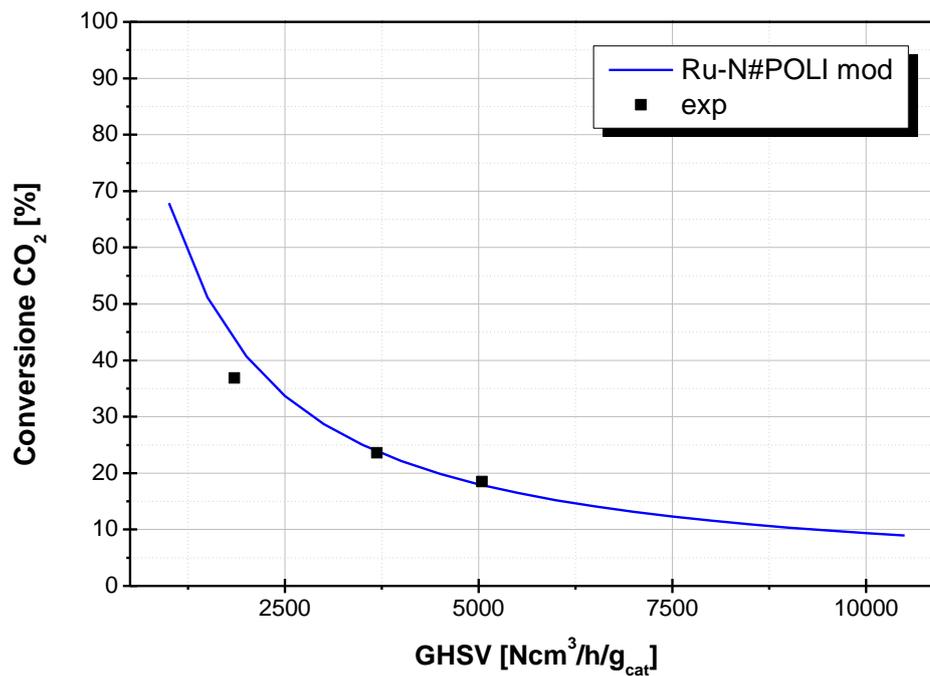


Figura 4.2. Simulazione della conversione di CO<sub>2</sub> al variare della temperatura per il catalizzatore modello Ru-N#POLI (P=1 bar, GHSV=3689 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol)

### 5.5.2.2 Effetto della GHSV

Si riporta di seguito il grafico relativo alla simulazione dell'effetto della GHSV per la conversione di CO<sub>2</sub> (Figura 4.3). Per GHSV superiori a 3689 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>, il modello è in accordo con i dati sperimentali, prevedendo una diminuzione della conversione di CO<sub>2</sub> all'aumentare della GHSV. In queste condizioni, aumenta di fatto il tempo di residenza della miscela dei gas reagenti all'interno del letto catalitico, favorendo quindi la conversione. Si nota inoltre come il modello sovrastimi la conversione nelle condizioni di bassa GHSV. Questo scostamento potrebbe essere imputato alle stesse ragioni proposte per i catalizzatori commerciali: basse velocità spaziali non rientrano nelle condizioni di modellazione "plug-flow" oppure ad alte conversioni potrebbero essere coinvolti fenomeni di inibizione dei prodotti di cui il modello non tiene conto.



**Figura 4.3. Simulazione della conversione di CO<sub>2</sub> al variare della GHSV per il catalizzatore Ru-N#POLI (T=300°C, P=1 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol)**

### 5.5.2.3 Effetto del rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> in alimentazione

Si riporta di seguito il diagramma relativo alla simulazione dell'effetto del rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sulla conversione di CO<sub>2</sub> (Figura 4.4).

Anche in questo caso si osserva che il modello descrive correttamente l'incremento della conversione all'aumentare del rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> in alimentazione.

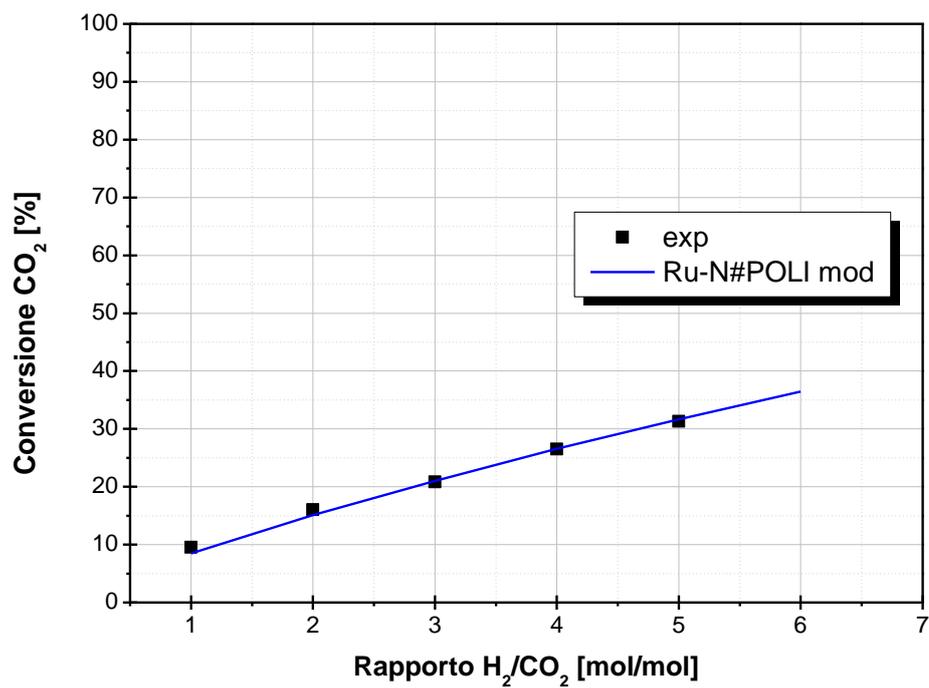


Figura 4.4. Simulazione della conversione della CO<sub>2</sub> al variare del rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> per il catalizzatore Ru-N#POLI (T=300°C, P=1 bar, GHSV=3689 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4 mol/mol)

## 6 Conclusioni

I test di attività per la reazione di Sabatier condotti su un catalizzatore commerciale hanno evidenziato come tale sistema sia attivo nel range di temperature compreso tra i 250°C e i 350°C con conversioni di CO<sub>2</sub> comprese fra 18-80% e selettività a metano prossime al 99%. Temperature superiori ai 350°C non sono consigliabili perché il sistema appropria all'equilibrio termodinamico, condizione in cui all'incrementare della temperatura la massima conversione teoricamente raggiungibile decresce, essendo la reazione di Sabatier fortemente esotermica.

Si è inoltre osservato che il sistema commerciale è caratterizzato da un transitorio iniziale di circa 20 ore durante il quale la conversione di CO<sub>2</sub> progressivamente incrementa fino al raggiungimento delle condizioni stazionarie. Così come la conversione, anche la selettività a metano durante il transitorio evolve anche se l'incremento è molto più modesto.

Lo studio delle condizioni operative ha permesso di definire un range ottimale di GHSV che è compreso tra **1000 e 4000 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>**, valori più elevati determinano minori tempi di residenza con conseguente riduzione della conversione. È inoltre preferibile lavorare impiegando un rapporto dei reagenti in alimentazione pari a quello stechiometrico. Infatti, essendo la reazione di idrogenazione, è chiaro che un aumento della frazione dell'agente idrogenante spinge la conversione in maniera proporzionale all'incremento della suddetta frazione, ma una scelta di ottimo economica porta a preferire il rapporto stechiometrico a rapporti più elevati.

Il catalizzatore modello, preparato per impregnazione wet, è risultato anch'esso attivo nel range di temperatura di interesse. A differenza del sistema commerciale la conversione della CO<sub>2</sub> decresce durante il transitorio e si stabilizza a un valore del 65%, inferiore rispetto a quanto ottenuto per il sistema di commerciale. Questo risultato evidenzia la necessità di ottimizzare la procedura preparativa investigando per esempio il carico di rutenio, il tipo di precursore impiegato e i trattamenti termici. Come per il catalizzatore commerciale anche per il catalizzatore preparato si è studiato l'effetto delle condizioni operative e le medesime considerazioni sono valide.

La conversione di CO<sub>2</sub> del catalizzatore preparato è stabile con il tempo di marcia per cui è stato possibile stimare i parametri cinetici. L'espressione cinetica scelta è in grado di simulare i dati con errori inferiori al 3%. L'energia di attivazione vale 81 kJ/mol, mentre l'ordine di reazione è 0.1386, entrambi i valori sono in linea con quanto riportato in letteratura.

## 7 Riferimenti bibliografici

- [1] P. J. Lunde e F. L. Kester, "Carbon Dioxide Methanation on a Ruthenium Catalyst", *Ind. Chem. Process. Dev.* 13 (1974), pp.27-33.
- [2] A. Giaconia, "Hydrogen Production by Solar Steam", *Green Energy and Technology CO<sub>2</sub>: A Valuable Source of Carbon (2013)*, pp. 122-145.
- [3] Weatherbee e Bartholomew, "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals: IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru" *Journal of catalysis* 87 (1984) pp. 352-362.
- [4] W. Wang, S. Wang, X. Ma e J. Gong, "Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide" *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) pp. 3703–3727.
- [5] F.-W. Chang, M.-S. Kuo, M.-T. Tsay e M.-C. Hsieh, "Hydrogen of CO<sub>2</sub> over nickel catalyst on rice ash-alumina prepared by incipient wetness impregantion", *Applied catalysis* 247 (2003) pp. 309-320.
- [6] J. McCarty e H. Wise, "Hydrogenation of surface carbon on alumina-supported nickel", *Journal of catalysis* 57 (1979) pp. 406-416.
- [7] S. Choe, H. Kang, S. Kim e S. Park, "Adsorbed carbon formation and carbon hydrogenation for CO<sub>2</sub> on the Ni (111) surface:ASED-MO study", *Bull. Korean Chem. Soc.* 26 (2005) pp. 1682-1688.
- [8] P. Baipai, N. Bakhshi e J. Mathews, "Methanation of carbon monoxide over alumina supported Ni-Cu catalyst", *Can. J. Chem. Eng.* 60 (1982), p. 613-616.
- [9] C. H. Bartholomew e C. K. Vance, "Effects of support on the kinetics of carbon hydrogenation on nickel", *Journal of Catalysis* 91 (1985), pp. 78-84.
- [10] F. Chang, T. Hsiao, S. Chung e J. Lo, "Nickel supported on rice husk ash- Activity and selectivity in CO<sub>2</sub> methanation" *Applied Catalysis* 164 (1997) pp. 225-236.
- [11] M. Tsay, F. Chang e S. Liang, "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over nickel catalysts supported on rice husk ash prepared by ion exchange", *Applied Catalysis* 209 (2001), pp. 217-227.
- [12] F.-W. Chang, M.-T. Tsay e M.-S. Kuo, "Effect of thermal treatments on catalyst reducibility and activity in nickel supported on RHA–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems", *Thermochimica Acta* 386 (2002), pp. 161-172.
- [13] F. Chang, M. Kuo, M. Tsay e M. Hisieh, "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over nickel catalysts on rice husk ash-alumina prepared by incipient wetness impregnation", *Applied Catalysis A* 247 (2003), pp. 309-320.
- [14] N. Perkas, G. Amirian, Z. Zhong, J. Teo, J. Gofer e A. Gedanken, "Methanation of Carbon Dioxide on Ni Catalysts on Mesoporous ZrO<sub>2</sub> Doped with Rare Earth Oxides", *Catalysis Letters* 130 (2009), pp. 455-462.
- [15] F. Ocampo, B. Louis e A.-C. Roger, "Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.28</sub>O<sub>2</sub> mixed oxide catalysts prepared by sol–gel method", *Applied Catalysis* 369 (2009), pp. 90-96.
- [16] S. Sane, J. Bonnier, J. Damon e J. Masson, "Raney metal catalysts: I. comparative properties of raney nickel proceeding from Ni-Ai intermetallic phases" *Applied Catalysis* 9 (1984), pp. 69-83.
- [17] J. Liu, C. Li, F. Wang, S. He, H. Chen, Y. Zhao, M. Wei, D. Evans e X. Duan, "Enhanced low-temperature activity of CO<sub>2</sub> methanation over highly-dispersed Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst", *Catalysis Science & Technology* 3 (2013), pp. 2627-2633.
- [18] M. Agnelli, M. Kolb e C. Mirodatos, «CO Hydrogenation on a Nickel Catalyst: Kinetics and Modeling of a Low-Temperature Sintering Process» *Journal of Catalysis* 148 (1994), pp. 9-21.
- [19] A. Kustov, A. Frey, K. Larsen, T. Johannessen, J. Nørskov e C. Christensen, "CO methanation over supported bimetallic Ni-Fe catalysts: From computational studies towards catalyst optimization" *Applied Catalysis A* 320 (2007), pp. 98-104.
- [20] J.-N. Park e E. W. McFarland, "A highly dispersed Pd–Mg/SiO<sub>2</sub> catalyst active for methanation of CO<sub>2</sub>" *Journal of Catalysis* 266 (2009), pp. 92-97.
- [21] K.-P. Yu, W.-Y. Yu, M.-C. Kuo, Y.-C. Liou e S.-H. Chien, "Pt/titania-nanotube: A potential catalyst for CO<sub>2</sub> adsorption and hydrogenation" *Applied Catalysis B:Env* 84 (2008), pp. 112-118.
- [22] W. Wang, S. Wang, X. Ma e J. Gong, "Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide" *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011), pp. 3703–3727.
- [23] B. Mutz, H. Carvalho, S. Mangold e W. Kleist, "Methanation of CO<sub>2</sub>: Structural response of a Ni-based catalyst under fluctuating reaction conditions unraveled by operando spectroscopy", *Journal of Catalysis* 327 (2015), pp. 48-53.

- [24] G. Garbarino, P. Riani, L. Magistri e G. Busca, "A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at atmospheric pressure", *International journal of hydrogen energy* 39 (2014), pp. 11557-11565.
- [25] P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides e X. E. Verykios, "Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance", *Applied Catalysis A* 344 (2008), pp. 45-54.
- [26] C. de Leitenburg, A. Trovarelli e J. Kaspar, "A Temperature-Programmed and Transient Kinetic Study of CO<sub>2</sub> Activation and Methanation over CeO<sub>2</sub> Supported Noble Metals" *Journal of Catalysis* 166 (1997), pp. 98-107.
- [27] Z. Kowalczyk, K. Stołeczki, W. Raróg-Pilecka, E. Miśkiewicz, E. Wilczkowska e Z. Karpiński, "Supported ruthenium catalysts for selective methanation of carbon oxides at very low CO<sub>x</sub>/H<sub>2</sub> ratios", *Applied Catalysis* 342 (2008), pp. 35-39.
- [28] P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides e X. E. Verykios, "Mechanistic aspects of the selective methanation of CO over Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst", *Catalysis Today* 181 (2012), pp. 138-147.
- [29] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe e A. Taguchi, "CO<sub>2</sub> methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO<sub>2</sub> prepared by a polygonal barrel-sputtering method", *Energy Environ. Sci.* 2 (2009), pp. 315-321.
- [30] C. Janke, M. Duyar, M. Hoskins e M. Farrauto, "Catalytic and adsorption studies for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> methane", *Applied Catalysis B: Environmental* 1 (2014), pp. 184-191.
- [31] M. Duayar, M. Trevino e R. Farrauto, "Dual function materials for CO<sub>2</sub> capture and conversion using renewable H<sub>2</sub>", *Applied catalysis B: Environmental* 1 (2014), pp. 370-376.
- [32] V. Jiménez, P. Sánchez, P. Panagiotopoulou, J. L. Valverde e A. Romero, "Methanation of CO, CO<sub>2</sub> and selective methanation of CO, in mixtures of CO and H<sub>2</sub>", *Applied Catalysis A:Gen* 390 (2010), pp. 35-44.
- [33] J. Highfield, P. Ruterana, K. Thamp e M. Graetzel, "Catalyst characterization and in situ FTIR studies of carbon dioxide methanation over ruthenium supported on titania" *Studies in Surfaces science and catalysis* 48 (1989) 469-479.
- [34] D. Li, N. Ichikuni, S. Shimazu e T. Uematsu, "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over sprayed Ru/TiO<sub>2</sub> ne particles and strong metal-support interaction", *Applied Catalysis A: General* 180 (1999), pp. 227-235.
- [35] K. S. Triantafyllidis, V. G. Komvokis, M. Marti, A. Delimitis e I. A. Vasalos, "Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over highly active supported Ru nanoparticles (≤3 nm) prepared by chemical reduction with ethylene glycol", *Applied Catalysis B: Environmental* 103 (2011), pp. 62-71.
- [36] N. Perkass, Z. Zhong, L. Chen, M. Besson e A. Gedanken, "Sonochemically prepared high dispersed Ru/TiO<sub>2</sub> mesoporous catalyst for partial oxidation of methane to syngas", *Catalysis Letters* 103 (2005), pp. 1-2.
- [37] M. Kusmierz, «Kinetic study on carbon dioxide hydrogenation over Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts» *Catalysis Today* 137 (2008), pp. 429-432.
- [38] L. Liotta, "Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals", *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010), pp. 403-412.
- [39] C. Galletti, S. Specchia, G. Saracco e V. Specchia, "CO-selective methanation over Ru-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in H<sub>2</sub>-rich gas for PEM FC applications", *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010), pp. 590-596.
- [40] P. Ruterana, P. Buffat, K. Thampi e M. Graetzel, "The structure of ruthenium supported on titania: a catalyst for low-temperature methanation of carbon dioxide" *Ultramicroscopy* 34 (1990), pp. 66-72.
- [41] G. Garbarino, D. Bellotti, P. Riani, L. Magistri e G. Busci, "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", *International journal of hydrogen energy* 40 (2015) pp. 9171-9182.
- [42] I. Kiendl, M. Klemm, A. Clemens e A. Herrman, "Dilute gas methanation of synthesis gas from biomass gasification" *Fuel* 123 (2014), pp. 211-217.
- [43] C. H. Bartholomew, "Mechanisms of catalyst deactivation", *Applied Catalysis A: General* 212 (2001), pp. 17-60.
- [44] Lefebvre, M. Götz, S. Bajohr, R. Reimert e T. Kolb, "Improvement of three-phase methanation reactor performance for steady-state and transient operation", *Fuel Processing Technology* 132 (2015), pp. 83-90.

- [45] J. Lefebvre, M. Götz, S. Bajohr, R. Reimert e T. Kolb, "Improvement of three-phase methanation reactor performance for steady-state and transient operation" *Fuel Processing Technology* 132 (2015), pp. 83-90.
- [46] F. Meng, . Z. Li, J. Liu, X. Cui e H. Zheng, «Effect of promoter Ce on the structure and catalytic performance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO methanation in slurry-bed reactor» *Journal of Natural Gas Science and Engineering* , vol. 23, pp. 250-258, 2015.
- [47] M. Marwood, R. Doepper e A. Renken, "In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions: The catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub>", *Applied Catalysis A:Gen* 151 (1997), pp. 223-246.
- [48] S. Fujita, H. Terunuma, H. Kobayashi e N. Takezawa, "Methanation of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel catalyst under the transient state", *React Kinet Catal Lett* 33 (1987), pp. 179-184.
- [49] M. Vannice , "The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO mixtures over the group VIII metals: IV. The kinetic behavior of CO hydrogenation over Ni catalysts" *Journal of Catalysis* 44 (1976), pp. 152-162.
- [50] J. Sehested, S. Dahl e J. Rostrup-Nielsen, "Methanation of CO over nickel: Mechanism and kinetics at high H<sub>2</sub>/CO ratios" *The Journal of Physical Chemistry* 109 (2005), pp. 2432-2438.
- [51] T. Myshenkova , A. Lapidus, N. Gaidai, N. Nekrasov, L. Tishkova e Y. Agafonov, "The mechanism of carbon dioxide hydrogenation on copper and nickel catalysts" *Petroleum Chemistry* 47 (2007), pp. 75–82.
- [52] D. Peebles, D. Goodman e J. White, "Methanation of carbon dioxide on nickel (100) and the effects of surface modifiers", *Journal of Physical Chemistry* 87 (1983), pp. 4378–4387.
- [53] S. Choe, H. Kang, S. Kim, S. Park e D. Huh, "Adsorbed carbon formation and carbon hydrogenation for CO<sub>2</sub> methanation on the Ni(111) surface: ASED-MO study", *Bulletin of the Korean Chemical Society* 26 (2005), p. 1682–1688.
- [54] M. Jaquemin, A. Beuls e P. Ruiz, "Catalytic production of methane from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> at low temperature: Insight on the reaction mechanism", *Catalysis Today* 1 (2010), pp. 462–466.
- [55] B. Miranda, E. Diaz e . S. Ordonez, "Catalytic combustion of trichloroethene over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Catalysis Communications* 7 (2006), p. 945–949.
- [56] M. Caravati, . J.-D. Grunwaldt e A. Baiker, «Comparative in situ XAS investigations during aerobic oxidation», *Catalysis Today* 126 (2007), pp. 27–36.
- [57] G. Jenzer, T. Mallat e A. Baiker, "Continuous oxidation of benzyl alcohol in "supercritical" carbon dioxide", *Catalysis Letters* 73 (2001), pp. 5-8.
- [58] V. Mazzieri, F. Coloma-Pascual, A. Arcoya e P. L'Argentièrre, "XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts" *Applied Surface science* 210 (2003), pp. 222-230.
- [59] T. Abe, M. Tanizawa e K. Watanabe, "CO<sub>2</sub> methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO<sub>2</sub> prepared by a polygonal barrel-sputtering method" *Energy Environ. Science* 2 (2009), pp. 315-321.
- [60] G. A. Mills e F. W. Steffgen, "Catalytic Methanation", *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 8 (1974), pp. 159-210.
- [61] D. Wagman, J. Kilpatrick, W. Taylor, K. Pitzer e F. Rossini, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1945.
- [62] K. S. B. Pitzer, *Thermodynamics*, Lewis and Randal, New York: McGraw-Hill, 1961.
- [63] G. Donati et al., «Powerful Method for Hougen-Watson Model Parameter Estimation with Integral Conversione Data» *Chemical Engineering Science* , 1974.
- [64] D. Kahaner et al., *Numerical Methods and Software*, Prentice Hall, 1988.

## 8 *Presentazione del laboratorio di catalisi e processi catalitici (LCCP)*

The Laboratory of Catalysis and Catalytic Processes (LCCP) is a research group at Department of Energy of Politecnico di Milano that has pioneered multidisciplinary research in the science and engineering of heterogeneous catalysis. According to the LCCP vision, the investigation of catalytic phenomena at the nano-, micro- and macro-scale by an integrated approach, combining experiments and modelling, provides unparalleled potential for process development and intensification in many crucial industrial sectors.

In the last decades the research activity of the group has gradually expanded from applications in industrial chemical processes to novel fields associated with energy conversion, environmental protection and sustainable production of chemicals. The mission of LCCP is to develop new fundamental understanding of key catalytic chemistry in the field of catalysis science, spanning from fundamental research to industrial applications, with a strong connection with the industrial world, world-leading universities and research centers.

The LCCP was established in the Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering in early '70, under the guide of professor Pio Forzatti. More than 40 people work currently at LCCP, comprising 5 full professors, 1 associate professor, 5 assistant professors, 3 post-doc researchers, 10 PhD students, 20 students involved in master or bachelor thesis activities, 3 dedicated technical and administrative personnel and 1 temporary laboratory assistant.

Since 2003, after a severe selection, LCCP is member of NEMAS (NanoEngineered MAterials and Surfaces center) a network of labs at Politecnico di Milano which has been funded by the Italian Government as a centre of excellence devoted to the design, production, study and application of micro and nanostructured materials and surfaces. In 2003 **LCCP** joined EUROKIN, a consortium of industrial and academic members founded in 1998, whose aim is the implementation of best practice in the area of chemical reaction kinetics, particularly in the industrial environment.

Since 2005 **LCCP** is a member of IDECAT (Integrated DEsign of CATalytic Nanomaterials for Sustainable Production) a network of excellence of 37 laboratories from 17 Institutions in Europe, which is funded by EU with the target to create a coherent framework of research, know-how and training between the various catalysis communities (heterogeneous, homogeneous, bio-catalysis) with the objective of achieving a lasting integration between the main European Institutions in the area. In 2007 an international peer review process of the research groups of Politecnico di Milano has evaluated **LCCP** as follows: "Grade 4/4. This is widely recognised as an outstanding research group".

Since 2008 the **LCCP** is part of the Department of Energy of Politecnico di Milano.

The **LCCP** developed a comprehensive multidisciplinary multiscale approach for the study of catalytic reactions. This approach starts from the control of the catalyst properties at the nanoscale level (active sites and porosity) achieved by adequate preparation and characterization techniques (morphological, structural, bulk and surface physico-chemical characterization) and combines such control with surface reactivity/mechanism/kinetics studies performed under steady state and transient conditions. To obtain a more comprehensive and complementary picture such investigations are coupled with surface characterization by ex-situ and in-situ techniques at a molecular level performed through collaboration with other research groups with specific expertise.

At the microscale level **LCCP** has developed a deep knowledge in the techniques for the preparation of both powdered and structured catalysts. **LCCP** has a strong expertise in conventional preparation methods such as impregnation (dry and wet) and coprecipitation; **LCCP** also developed techniques both for the production of bulk structured catalysts and for the deposition of active catalyst layers with controlled porosity and good adhesion properties onto structured supports of different geometries (honeycomb, foams, clothes, slabs) and materials (ceramic and metallic).

From a theoretical point of view **LCCP** has devoted considerable efforts to the assessment of heat, mass and momentum transfer properties of the structured catalysts which are governed by the peculiar geometrical and hydrodynamics features at the millimeter and sub-millimeter scale. In order to cope with the applied focus of its research activity, the background acquired on the characteristic phenomena at the nano- and the macro-scale is finalized to experimental and modeling studies at the reactor scale. **LCCP** has a wide capability of testing catalytic reactors ranging from small laboratory to pilot scale covering operating conditions up to 1000°C and 100bar, including structured catalytic reactors for kinetic measurement in short contact time reactions able to cope with the extremely fast and very exothermic reactions characteristics of such processes. **LCCP** has also a wide experience in the development and use of steady state and transient mathematical models, implementing advanced numerical methods, complex kinetics and detailed description of transport phenomena at the different levels of scale.

Catalytic processes for energy and transport applications have been of growing importance in recent years in view of the reduction of the environmental impact and of the diversification of energy sources. Since more than two decades the Laboratory of Catalysis and Catalytic processes of Dipartimento di Energia has been involved in several research topics within these areas including: novel energy conversion systems with minimal environmental impact; production of clean liquid fuels from natural gas; clean up processes of exhaust combustion gases. The investigated processes at LCCP are:

1. Catalytic combustion of methane
2. Hydrogen production for fuel cell applications by catalytic partial oxidation of hydrocarbons
3. Fischer-Tropsch synthesis
4. Selective Catalytic Reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$
5.  $\text{NO}_x$  Storage-Reduction in vehicles
6. Combined Soot Combustion and  $\text{NO}_x$  Removal
7. Process intensification and sustainability
8. Hydrogen production via water splitting and Hydrogen Utilization in Solid Oxide Fuel Cells