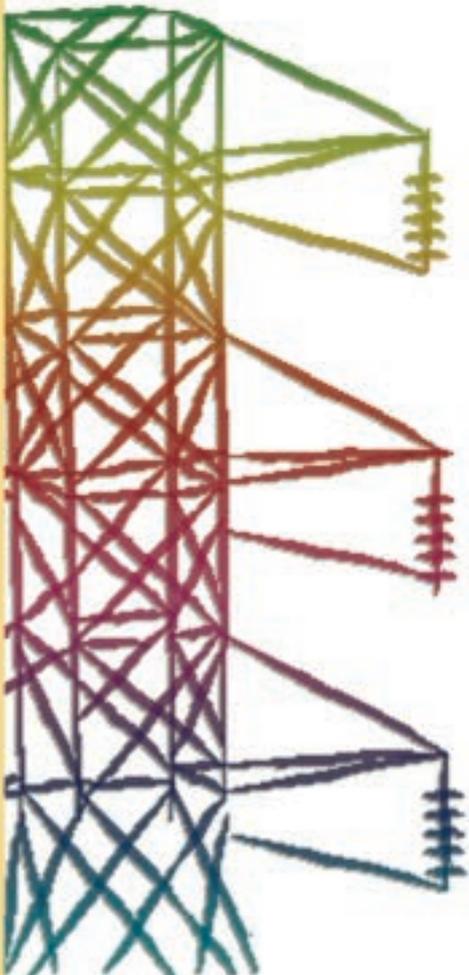


RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Progettazione e realizzazione di una stazione di prova e installazione di un sistema da 5 kW, valutazione di tecnologie diverse per la realizzazione dei componenti di cella e caratterizzazione di diverse tipologie di catalizzatori per la riforma di vari combustibili

Giulia Monteleone





Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Progettazione e realizzazione di una stazione di prova e
installazione di un sistema da 5 kW, valutazione di tecnologie
diverse per la realizzazione dei componenti di cella e
caratterizzazione di diverse tipologie di catalizzatori per la riforma
di vari combustibili

Giulia Monteleone

PROGETTAZIONE E REALIZZAZIONE DI UNA STAZIONE DI PROVA E INSTALLAZIONE DI UN SISTEMA DA 5 KW, VALUTAZIONE DI TECNOLOGIE DIVERSE PER LA REALIZZAZIONE DEI COMPONENTI DI CELLA E CARATTERIZZAZIONE DI DIVERSE TIPOLOGIE DI CATALIZZATORI PER LA RIFORMA DI VARI COMBUSTIBILI

Giulia Monteleone (ENEA)

Marzo 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

Le attività di studio e ricerca descritte in questo documento sono state coordinate da Marco Brocco

Introduzione

All'interno della linea E, relativa alla realizzazione di una stazione di prova per la caratterizzazione di un sistema cogenerativo da 5 kWe, sono state condotte in parallelo attività mirate ad un miglioramento dei sistemi di fuel processing, con la caratterizzazione di diverse tipologie di catalizzatori sia per la purificazione che per la conversione del combustibile. In particolare sono stati provati catalizzatori per la reazione di desolforazione del CH₄ e di ossidazione parziale dello stesso gas.

Le attività sulla desolforazione sono state condotte con la collaborazione del Politecnico di Torino – Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali, mentre quelle relative alla riforma del combustibile con la collaborazione dell'Università di Salerno – Dipartimento di Ingegneria Chimica e Alimentare.

L'Università di Roma La Sapienza – Dipartimento di Ingegneria Chimica, Materiali e Ambiente si è occupata, nello stesso ambito, dello sviluppo di modelli matematici di reattori a letto impaccato, per la reazione di Steam Reforming.

Risultati raggiunti

Desolforazione: come già accennato l'attività è stata condotta in collaborazione con il Politecnico di Torino, che nel particolare si doveva occupare della sintesi, caratterizzazione e selezione di materiali idonei alla purificazione del gas naturale (abbattimento dei composti dello zolfo) e/o biogas (composti dello zolfo, alidi, silossani...).

I materiali selezionati dovevano essere poi inviati ad ENEA.

Le attività di purificazione sono state condotte prendendo come riferimento Gas Naturale SNAM di rete (analizzato da POLITO) e biogas proveniente dalla discarica di Pianezza a Torino (le cui analisi di composizione sono state fornite da collaborazione con Asja Ambiente Italia SpA).

Come materiali adsorbenti sono stato testati in una prima fase una serie di campioni commerciali. Successivamente è stato provato un adsorbente sintetizzato in precedenza dal Politecnico di Torino per la desolforazione del diesel.

Come indicato nella relazione fornita da Polito solamente un campione commerciale, un carbone attivo impregnato della ditta Norit (RGM3) è stato in grado di rimuovere al di sotto dei valori limite tutti i composti solforati. Tutti gli altri adsorbenti provati sono stati selettivi verso alcuni composti piuttosto che altri. Il carbone RGM3 presenta però una notevole riduzione della sua capacità di adsorbimento in presenza di umidità.

Per ciò che riguarda i composti clorurati nessuno dei campioni commerciali disponibili si è dimostrato in grado di eliminare la grande quantità di composti organoclorurati.

Quindi in commercio non c'è attualmente un unico materiale adsorbente che sia in grado di abbattere gli inquinanti presenti in un gas naturale o in un biogas fino ai limiti di tolleranza richiesti dalle celle a combustibile. La soluzione potrebbe essere quella di una purificazione a più stadi.

Per quanto riguarda il materiale sintetizzato da Polito non si è mostrato idoneo per la purificazione di combustibili gassosi.

Riforma del Combustibile

Come è noto, l'incentivo a produrre idrogeno per applicazioni stazionarie di piccola potenza (1 – 5kW elettrici), ha favorito attività di R&S verso “fuel processors” di piccola e media scala (1 - 50 Nm³/h di H₂ equivalente). Poiché le attuali tradizionali tecnologie industriali possono solo parzialmente incontrare le esigenze di un reformer di tale taglia, quali compattezza, rapidità e flessibilità nei transitori, funzionalità con minimo numero di componenti, una serie di nuovi approcci è stato perseguito.

In particolare una significativa parte delle attività di R&S ha riguardato e riguarda lo studio di nuove configurazioni per i catalizzatori. Molta attenzione viene posta ai cosiddetti catalizzatori “strutturati”, caratterizzati da una elevata superficie specifica, una ridotta lunghezza di diffusione per i reagenti, una bassa resistenza al flusso. Tali proprietà sono le responsabili della compattezza del letto catalitico, e quindi del reattore, degli elevati coefficienti di scambio termico e di massa, delle basse perdite di carico.

L'obiettivo dell'attività era quello di caratterizzare e ottimizzare catalizzatori di Reforming al fine del loro utilizzo su supporto strutturato.

La reazione di reforming selezionata per tale caratterizzazione è stata quella di ossidazione parziale, poiché, avendo già in passato condotto presso i ns laboratori diverse esperienze sull'argomento, è stato possibile effettuare delle comparazione tra risultati passati ed attuali.

L'attività sperimentale è stata condotta avvalendosi di un stazione di prova completamente automatizzata il cui cuore è costituito da un “minireattore” riscaldato con diametro interno di 9.1 mm.

Le prime prove sono state condotte utilizzando un catalizzatore tradizionale commerciale in pellets, al 75-81% in peso di NiO supportato su α -Al₂O₃ della British Gas (oggi Johnson Matthey).

Le successive utilizzando catalizzatori in polvere, rispettivamente al 12% in peso di NiO supportato su CeO₂, e all'1% in peso di Pt supportato su CeO₂.

E per finire un catalizzatore strutturato 20% in peso NiO.

A parte il catalizzatore commerciale, tutti gli altri catalizzatori sono stati sintetizzati e forniti ad ENEA dall'Università di Salerno.

In allegato è riportato il rapporto “Sviluppo ed ottimizzazione dei sistemi di fuel processing” prodotto al termine del primo anno di attività dall'Università di Salerno.

Di seguito si riportano le informazioni raccolte durante l'attività sperimentale nel corso primo anno.

Catalizzatore commerciale in pellets al 75/81%w NiO

Composizione (% w/w)		Proprietà fisiche	
Nichel come NO	75-81	forma	Pellets
Magnesio come MgO	-	Diametro nominale	3,3 mm
Silice come SiO ₂	0.2	Lunghezza nominale	3,3 mm
Potassio come K ₂ O	0.35	Densità del volume pressato	1360 kg/m ³
Cromo come Cr ₂ O	-		
Calcio come CaO	-		
Allumina come Al ₂ O ₃	Al 100%		

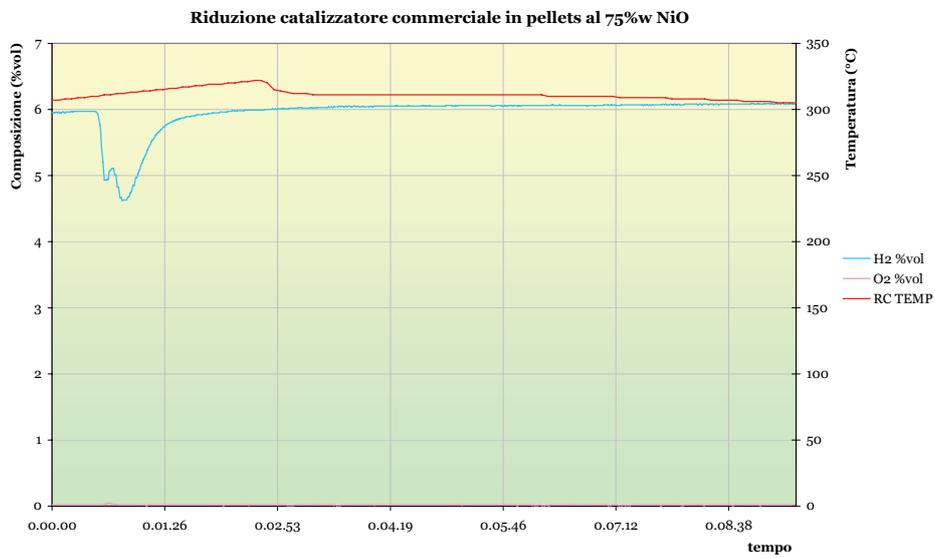


Figura 1 Riduzione del catalizzatore 75-81% Ni/ α -Al₂O₃

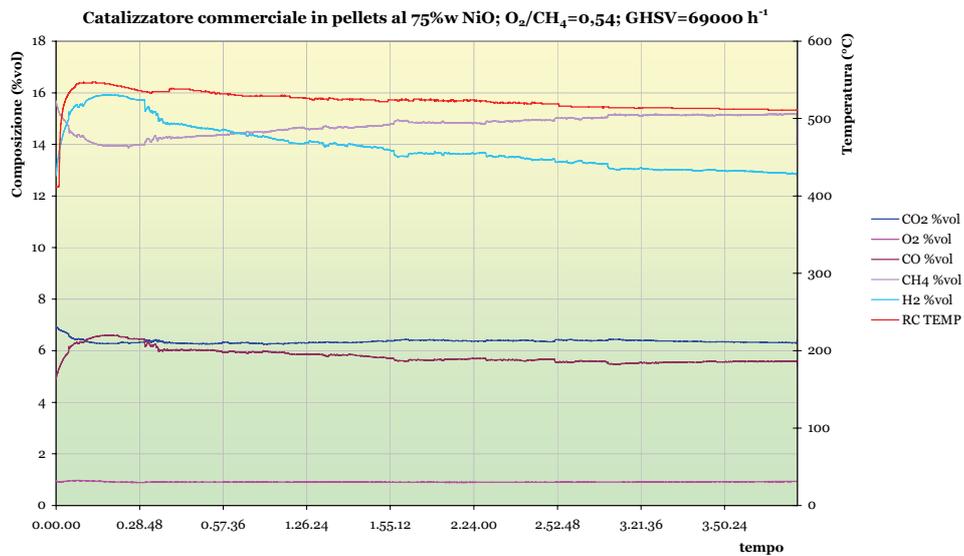


Figura 2 Andamento della reazione 75-81% Ni/ α -Al₂O₃

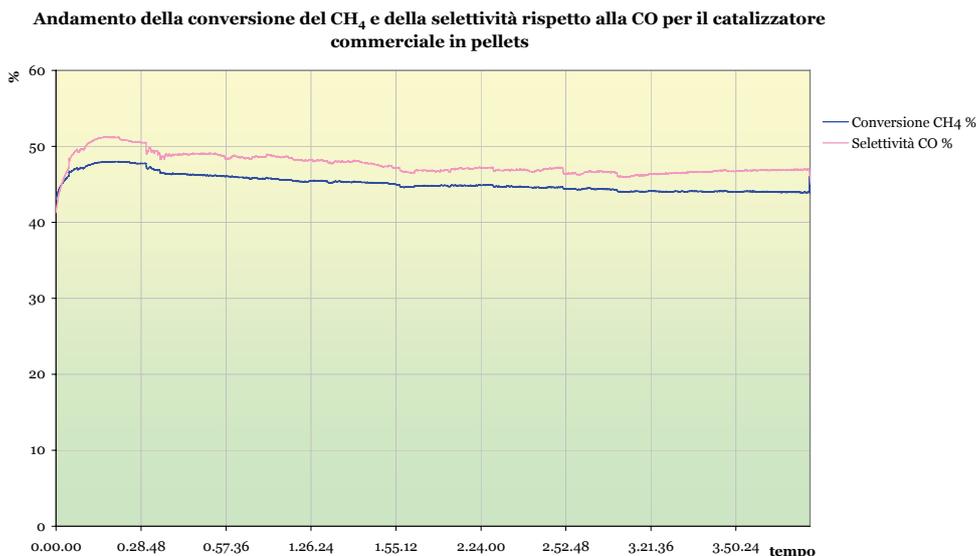


Figura 3 Conversione del metano e selettività rispetto alla CO 75-81% Ni/ α -Al₂O₃

Prima dell'invio dei gas di reazione il catalizzatore viene ridotto mediante l'invio di una corrente di N₂ con circa il 5% vol di H₂. La concentrazione di H₂ viene misurata in uscita dal reattore (Fig. 1)

Le prove di reazione sono state condotte mantenendo una velocità spaziale (gas hourly space velocity, GHSV), pari a circa 80000 h⁻¹ (calcolata facendo riferimento al volume del letto catalitico, non tenendo conto del grado di vuoto).

Facendo riferimento ai fondoscala dei Mass Flow Controllers, utilizzati per la misura ed il controllo delle portate di gas al reattore, l'altezza del letto catalitico è stata fissata a circa 2,5 cm.

Il rapporto O₂/CH₄ con cui si è lavorato è stato pari a 0,54 (eccesso di O₂ per contrastare la formazione di carbone).

Si è notata nelle diverse prove una perdita graduale, piuttosto rapida, dell'attività del catalizzatore (Fig. 2). Abbiamo imputato tale comportamento ad una degradazione meccanica del supporto dello stesso che porta dunque ad una "perdita/diminuzione" del letto catalitico (Fig 4). La causa è molto probabilmente la formazione di carbone di tipo filamentoso (rif. Articolo "filamentous carbon formation and gasification: thermodynamics, driving forces, nucleation and steady state grown" – J.W. Snoeck) che può distruggere la struttura del supporto del catalizzatore.

A conferma di tali ipotesi le analisi al SEM, dopo che il catalizzatore ha lavorato, mostrano la presenza di coke.

Ovviamente l'effetto della degradazione meccanica può essere favorito anche dalle elevate temperature in gioco.

La conversione del CH₄ non è elevata, non raggiunge mai il 50% (Fig. 3)



Figura 4 Catalizzatore e allumina prima e dopo aver lavorato

Catalizzatore al 12%w NiO su CeO₂

Prima del caricamento il catalizzatore viene appositamente pasticcato, frantumato e setacciato per ottenerne una granulometria uniforme (255 e 350 μm). Viene poi “poggiato” su un materassino di lana di quarzo con una porosità di circa 200 μm e posto all’interno del reattore.

La quantità di catalizzatore caricata per ogni prova è di circa 250 mg. Per il calcolo della velocità spaziale si è ricorsi alla densità apparente del catalizzatore stesso.

Si riportano di seguito alcuni dei risultati ottenuti durante le prove sperimentali:

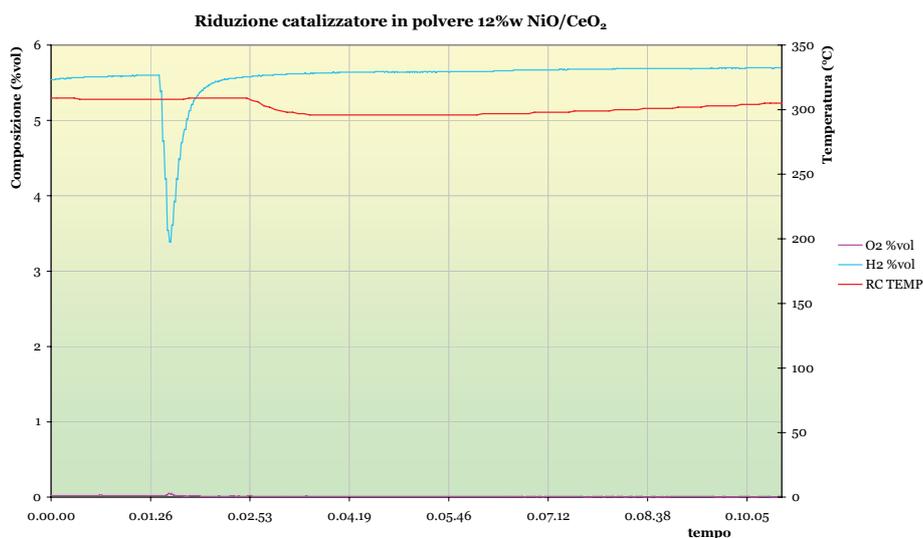


Figura 5 Riduzione del catalizzatore Ni/CeO₂

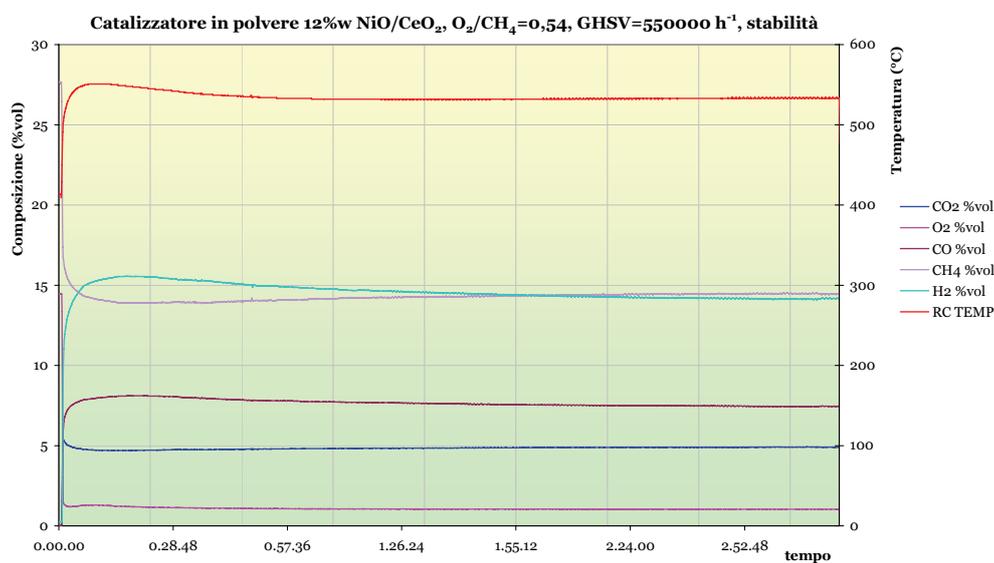


Figura 6 Andamento della reazione con Ni/CeO₂

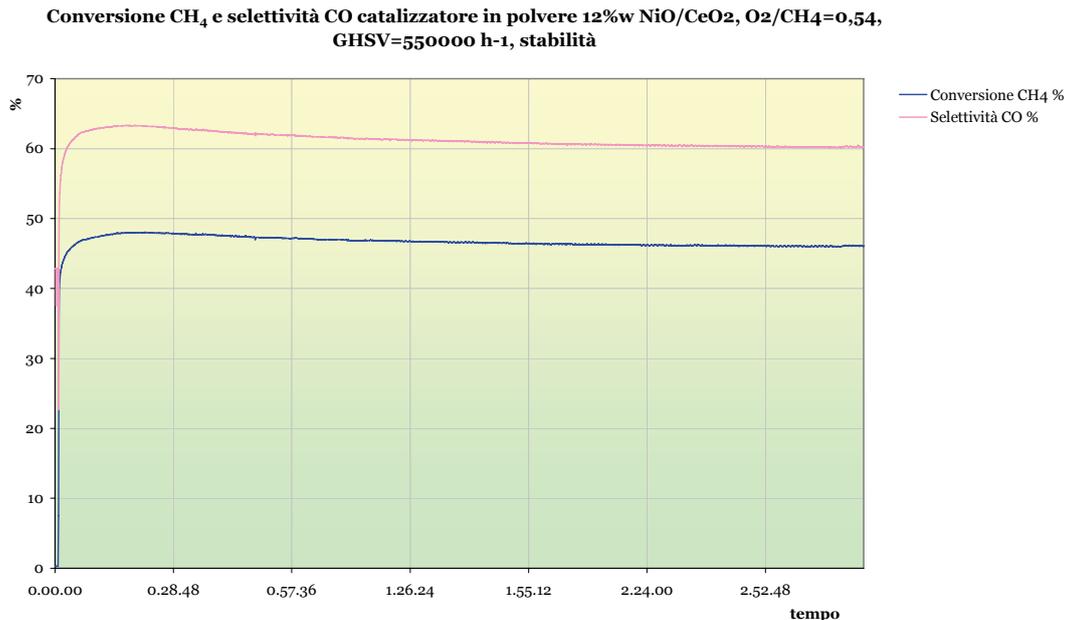


Figura 7 Conversione del metano e selettività rispetto alla CO con Ni/CeO₂

I test effettuati hanno mostrato anche in questo caso una graduale perdita di prestazioni del catalizzatore, più lenta e che sembra però tendere verso un asintoto (Fig. 6)

L'analisi visiva del catalizzatore ha mostrato un apparente mantenimento delle caratteristiche meccaniche.

La successiva analisi al SEM ha confermato che la granulometria è rimasta invariata ed omogenea ed inoltre che non c'è traccia di C nel catalizzatore che ha lavorato (questo fatto conferma la bontà del supporto CeO₂ rispetto ad Al₂O₃).

La perdita di attività non sembra imputabile né ad una degradazione meccanica, né ad avvelenamento da carbone. L'ipotesi più plausibile sembra essere quella di un'ossidazione del catalizzatore stesso durante la reazione, quindi una graduale riduzione dei siti attivi del catalizzatore (rif. Articolo "Role of the surface state of Ni/Al₂O₃ in partial oxidation of CH₄" – Chuny Li).

Per verificare tale ipotesi abbiamo riattivato (ridotto) il catalizzatore dopo ogni prova e verificato che le prestazioni tornassero alle condizioni iniziali.

Come si può notare (Fig. 8a) avviene effettivamente una riduzione del catalizzatore dopodiché durante la reazione (Fig. 8b) si ripristinano le condizioni iniziali in termini di % di H₂ prodotto.

Anche con tale catalizzatore le conversioni di CH₄ ottenute non hanno mai raggiunto il 50% (Fig. 7).

Riguardo la velocità spaziale, sperimentalmente si è notato che il catalizzatore lavora meglio (maggiore conversione del CH₄) a velocità spaziali elevate. Variando da 270.000 h⁻¹ a 550.000 h⁻¹, si è passati da una conversione di CH₄ del 38% ad una del 48%.

Non è stato possibile effettuare prove con Velocità Spaziali ancora più elevate a causa dei limiti imposti dai ranges dei controllori di portata.

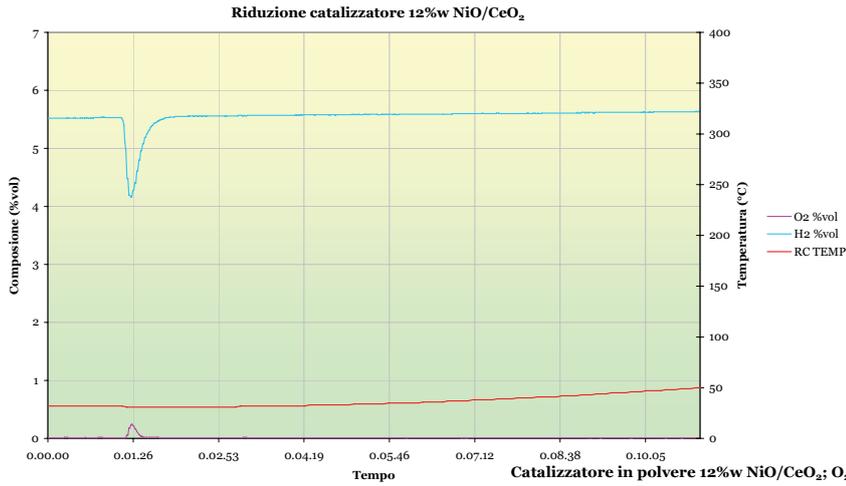
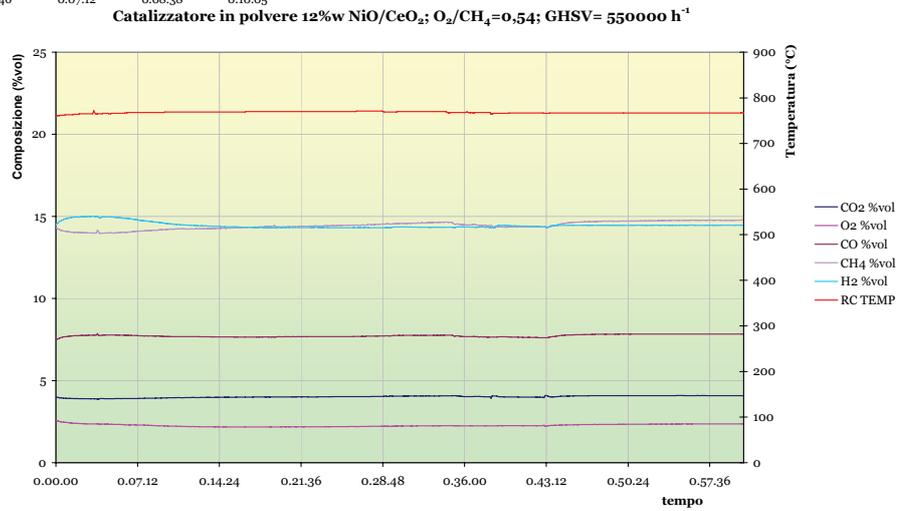


Figura 8 a/b Ri-attivazione del catalizzatore 12%Ni/CeO₂ e successivo andamento della reazione



Catalizzatore al 1% Pt su CeO₂

Prove analoghe a quelle effettuate con il catalizzatore in polvere a base di Ni, sono state effettuate con quello a base di Pt seguendo la stessa procedura per la carica del catalizzatore stesso.

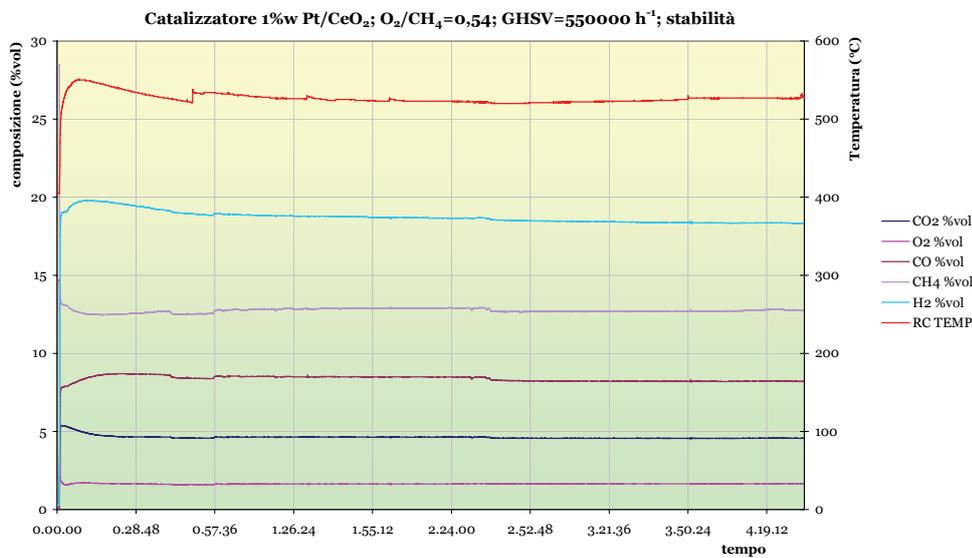


Figura 9 Andamento della reazione con 1%Pt/CeO₂

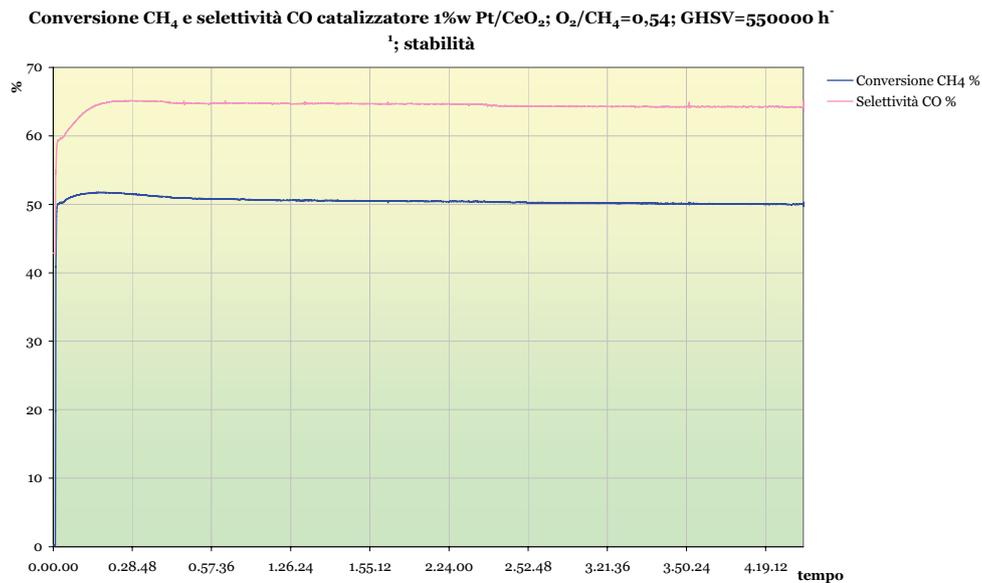


Figura 10 Conversione del metano e selettività rispetto alla CO con 1%Pt/O₂

I risultati ottenuti (Fig. 9 e Fig. 10) sono analoghi a quelli ottenuti con catalizzatore all'1% di Ni, con conversioni di CH₄ però superiori al 50%.

Catalizzatore con supporto strutturato 20% NiO su CeO₂

Come anticipato l'obiettivo del lavoro era quello di caratterizzare e ottimizzare catalizzatori di Reforming al fine del loro utilizzo su supporto strutturato. Per cui lo stesso catalizzatore provato direttamente come polvere è stato successivamente "deposto" su supporto ceramico di cordierite in forma di monolite a nido d'ape, caratterizzato da un elevato numero di canali per inch quadro (400 cpsi).

La procedura di prova seguita è stata identica a quella adottata per il catalizzatore in polvere, dunque riduzione, riscaldamento, reazione.

La prima cosa che si è notata è che, perché si innescasse la reazione, è stato necessario raggiungere T ben più elevate, circa 550°. Considerato che la T è misurata sulla superficie superiore del monolite, si ipotizza che ci sia voluto un tempo superiore perché la T si uniformasse anche all'interno dello strutturato.

Una volta innescata la reazione, il catalizzatore ha mostrato una maggiore stabilità nel tempo, in termini di percentuale di idrogeno prodotta. In fig. 11 si riporta l'andamento delle composizioni nel tempo.

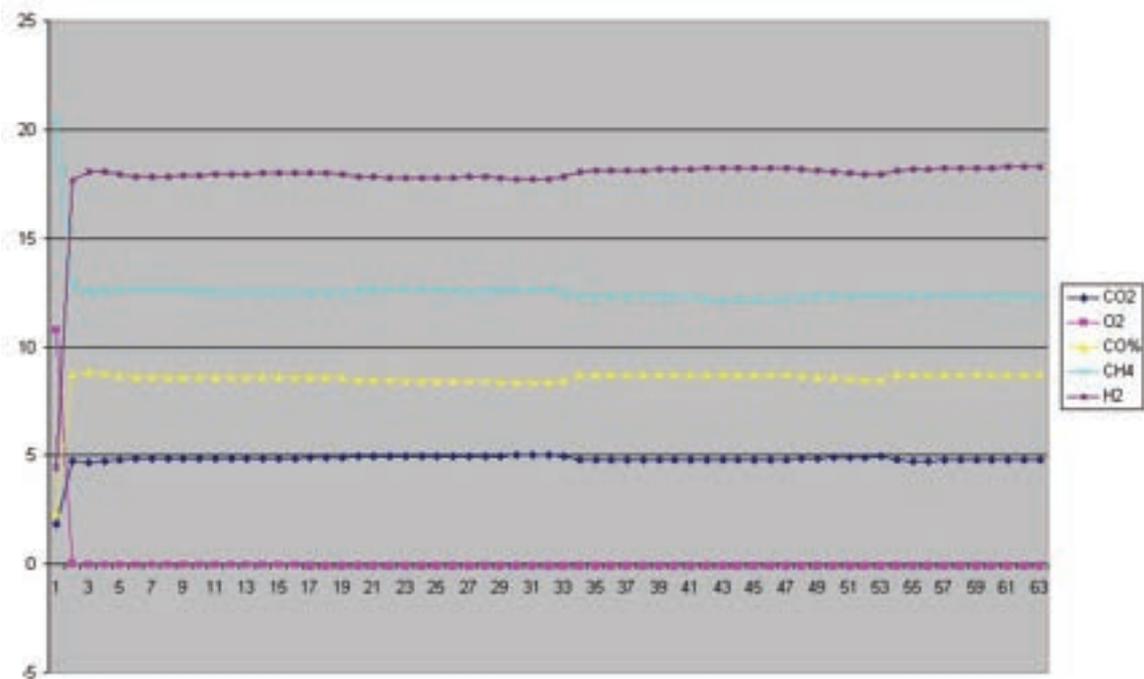


Figura 11 Andamento della composizione del gas prodotto $O_2/CH_4 = 0.5$, $GHSV = 60000 \div 80000$

Dalle prime analisi visive effettuate a valle delle prove catalitiche di reazione è emerso uno sgretolamento progressivo dello strutturato (in fig. 12 si riporta il catalizzatore prima e dopo aver lavorato) facendo in prima ipotesi affermare che anche questa tipologia di catalizzatore non sembra adeguata alle severe condizioni di esercizio dell'Ossidazione Parziale.



Figura 12 Catalizzatore 20% NiO su CeO_2 , con supporto in cordierite, prima e