Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

Ministero della Transizione Ecologica

Ricerca di Sistema elettrico

REALIZZAZIONE DI CATALIZZATORI ADATTI A REATTORI STRUTTURATI INNOVATIVI IN IMPIANTI P2G

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

POLITECNICO MILANO 1863

Laboratory of Catalysis and Catalytic Processes LCCP

Report RdS/PTR2020/209

REALIZZAZIONE DI CATALIZZATORI ADATTI A REATTORI STRUTTURATI INNOVATIVI IN IMPIANTI P2G

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

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità
Progetto: Tema 1.2 – Sistemi di accumulo, compresi power to gas, e relative interfacce con le reti
Work package: "Power to Gas" (P2G)
Linea di attività: Power-to-Gas: sperimentazione di sistemi catalitici innovativi di metanazione
Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA
Responsabile del Work package: Eugenio Giacomazzi, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Power-To-Gas: sperimentazione e modellazione di sistemi catalitici innovativi di metanazione"
Responsabile scientifico ENEA: Ing. Claudia Bassano
Responsabile scientifico Co-beneficiario (POLITECNICO di MILANO): Proff. Luca Lietti – Carlo Giorgio Visconti

Indice

SOMMARIO 4

INTRODUZIONE 5

1 EXPERIMENTAL 5

1.1 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI CATALITICI 5
1.2 SET-UP E PROCEDURE SPERIMENTALI 6

2 TASK 3: PREPARAZIONE DI CATALIZZATORI AD ELEVATA ATTIVITÀ IDONEI ALL'IMPIEGO IN REATTORI CATALITICI INTENSIFICATI 7

2.1 CATALIZZATORI A BASE DI RU 8
2.2 CATALIZZATORI A BASE DI NI 9

3 CONCLUSIONI 12

4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI 13

Sommario

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

I temi sviluppati nell'ambito del suddetto accordo riguardano lo studio sia sperimentale che modellistico di sistemi e processi catalitici innovativi per la produzione di metano tramite il processo di idrogenazione dell'anidride carbonica implementati nella tecnologia Power To Gas. In particolare le attività svolte al Politecnico di Milano e discusse nel presente report si riferiscono al Task 3 ("Preparazione di catalizzatori ad elevata attività idonei all'impiego in reattori catalitici intensificati") del Work package "WP3 - Power to gas", linea di attività LA8 del progetto "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti".

A tal riguardo, è noto che l'introduzione di elementi strutturati (monoliti, schiume, ecc) di materiale conduttivo all'interno dei tubi di reattori catalitici non adiabatici permette di incrementare la capacità di scambio termico nel caso di reazioni fortemente esotermiche, come ad esempio la metanazione di CO_2 (ΔH^0_R = -165 kJ/mol). Questi elementi strutturati si intendono tipicamente ricoperti direttamente di materiale catalitico (*washcoating*), garantendo così un ottimo scambio termico e perdite di carico limitate. Tuttavia, la procedura di washcoating può risultare insidiosa su strutture metalliche conduttive e inoltre la quantità di catalizzatore caricata per unità di volume risulta limitata. Al contrario, l'utilizzo di tali elementi strutturati impaccati con pellet catalitici permette di sfruttare l'efficace scambio termico del materiale strutturato pur consentendo alti quantitativi di catalizzatore per unità di volume.

È stata quindi verificata la possibilità di replicare le procedure preparative ottimizzate nel Task 2 utilizzando supporti di allumina preformati. A questo scopo sono stati utilizzati supporti sferici di Al_2O_3 aventi diametro nel range 100 – 3000 µm. Per quanto riguarda i catalizzatori a base di Ru, l'impregnazione di bassi carichi di fase attiva (0.5%) su supporti di Al_2O_3 aventi dimensioni maggiori di 100 µm ha portato alla formazione di catalizzatori di tipo eggshell, cioè catalizzatori in cui tutta la fase attiva è concentrata in prossimità della superficie esterna del pellet. Per aumentare il grado di penetrazione del Ru è possibile aumentare il pH della soluzione impregnante e/o aumentare il carico di Ru. Infatti, per raggiungere carichi superiori - utilizzando come precursore $Ru(NO)(NO_3)_3$ - è necessario procedere per impregnazioni successive, e progressivamente si ottengono catalizzatori omogeneamente impregnati.

Nel caso dei catalizzatori a base di Ni si è dimostrato nel precedente Task come catalizzatori Ni-Al coprecipitati permettano di raggiungere carichi di Ni molto elevati e, di conseguenza, ottime prestazioni catalitiche. Questo metodo, tuttavia, non rappresenta una via percorribile volendo utilizzare supporti di allumina preformati, ed è stato dimostrato sempre nel precedente Task come il metodo della deposizione non rappresenti una via percorribile, in quanto porta alla deposizione di Ni a bassissima dispersione. La scelta del metodo preparativo è quindi ricaduta sull'impregnazione dry. Sono stati così preparati catalizzatori Ni/Al_2O_3 aventi un carico di fase attiva pari al 25% in peso e una distribuzione omogena della stessa all'interno del pellet.

1 Introduzione

Il presente report tecnico si riferisce alle attività svolte dal Politecnico di Milano nell'ambito del Piano Triennale di Realizzazione 2019- 2021, Obiettivo "Tecnologie", all'interno dell'accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano.
I temi sviluppati nell'ambito del suddetto accordo riguardano lo studio sia sperimentale che modellistico di sistemi e processi catalitici innovativi per la produzione di metano tramite il processo di idrogenazione dell'anidride carbonica implementati nella tecnologia Power To Gas. In particolare le attività svolte al Politecnico di Milano e discusse nel presente report si riferiscono al Task 3 ("Preparazione di catalizzatori ad elevata attività idonei all'impiego in reattori catalitici intensificati") del Work package "WP3 - Power to gas", linea di attività LA8 del progetto "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti".
Più specificamente, come dettagliato nel seguito, nel Task 3 ("Preparazione di catalizzatori ad elevata attività idonei all'impiego in reattori catalitici intensificati") le procedure identificate nel Task 2 di cui al precedente Report RdS/PTR2020/WP3-LA8/Tasks 1-2 sono state ripetute su supporti preformati, idonei all'utilizzo in reattori catalitici impaccati.

2 Experimental

2.1 Preparazione e caratterizzazione dei materiali catalitici

I catalizzatori a base di Ru sono stati preparati per impregnazione a partire da supporti preformati di γAl_2O_3 commerciali (Sasol Puralox) e da una soluzione commerciale di $Ru(NO)(NO_3)_3$ in acido nitrico diluito (Alfa Aesar, Ru = 1.5%) secondo una procedura di impregnazione riportata in letteratura [1]. I catalizzatori sono stati essiccati per una notte a 120°C e conservati. Carichi superiori all'1% sono stati ottenuti mediante impregnazioni successive, inframezzate dalla procedura di essiccamento. Il precursore nitrato è stato decomposto direttamente in situ durante la procedura di attivazione del catalizzatore.
I catalizzatori a base di Ni sono stati preparati per impregnazione, co-precipitazione e deposizione-precipitazione (quest'ultimo sarà indicato nel testo in seguito come "precipitazione"). Come precursore della fase attiva è sempre stato usato del $Ni(NO_3)_2$ esaidrato (Sigma Aldrich). L'impregnazione è stata condotta a bagnamento incipiente su supporti preformati di γAl_2O_3 commerciali (Sasol Puralox). Anche in questo caso la possibilità di raggiungere alti carichi con una singola impregnazione è limitata dalla solubilità del sale; è possibile raggiungere carichi intorno al 5% per impregnazione. Carichi maggiori sono stati raggiunti per impregnazione successive, e ogni step di impregnazione è seguito da una procedura di ossidazione ad alta temperatura per decomporre il precursore nitrato (riscaldamento in aria statica a 450°C per 6h, riscaldando 5°C/min). I campioni co-precipitati sono stati preparati secondo una procedura preparativa riportata in letteratura [2], che prevede la co-precipitazione di una soluzione di $Ni(NO_3)_2$ e $Al(NO_3)_3$ (nonaidrato, Merck) a temperatura ambiente in soluzione acquosa. Come soluzione precipitante è stata utilizzata una soluzione di NaOH (Merck) e Na_2CO_3 (Merck), dosata con un Titrino automatico (Metrohm) per mantenere il pH della soluzione costante e pari a 9. I campioni preparati per precipitazione sono stati preparati secondo la stessa procedura, ma inserendo l'alluminio necessario direttamente sotto forma di supporto preformato alla soluzione base.
I catalizzatori sono stati caratterizzati mediante BET, XRD, H_2-TPR, chemisorbimenti di H_2 o CO. Area superficiale, volume poroso e diametro medio dei pori sono stati determinati mediante isoterme di adsorbimento/desorbimento di N_2 a 77K secondo la tecnica BET usando un Micromeritics Tristar 3000. Prima dell'analisi, ogni campione è stato evacuato a 120°C per 3h. I pattern di diffrazione a raggi X (XRD) sono stati registrati utilizzando un diffrattometro Panalytican Empirean, equipaggiato con una sorgente di radiazione Cu-Kα (λ = 1.54058 Å) con geometria Bragg-Brentano. La scansione è stata effettuata nel range 2θ di 10-70°. Test di H_2-TPR sono stati effettuati utilizzando uno strumento Thermoquest TPDRO1100, equipaggiato con un detector a conducibilità termica (TCD). La quantità desiderata di catalizzatore è inserita in un reattore di quarzo e riscaldata in presenza di 5% H_2/Ar a 10°C/min fino a 100°C. Lo stesso strumento è stato anche

utilizzato per valutare la dispersione della fase attiva nei catalizzatori mediante chemisorbimenti a pulsi a temperatura ambiente di CO o H_2 dopo la rispettiva procedura di riduzione di ciascun catalizzatore e dopo una purga di 2 h in inerte alla temperatura di riduzione.

2.2 Set-up e procedure sperimentali

L'immagine dell'impianto usato per i test catalitici è riportata in Fig 1.
L'impianto è dotato di tre linee alimentazione gas (H_2, miscela H_2/CO_2, e una terza linea per N_2 o O_2/He) disponibili alla pressione di 5 barg. Su ciascuna linea dell'impianto sono installati: un filtro meccanico (maglie del filtro pari a 7 µm) per evitare il passaggio di particolato, due manometri a molla Bourdon (fondo scala 6 barg), un regolatore di flusso (Mass Flow Controller, Delta Smart Mass Flow della Brooks R Instrument, modello 5850 S, con valore di portata massima di 6 NL/h), una valvola di non ritorno ed una di spurgo e una valvola di intercettazione. Le tre linee principali convergono in un giunto dal quale dipartono due linee: la prima diretta al reattore, la seconda necessaria per un eventuale bypass dello stesso. Sulla linea diretta al reattore sono installati un manometro a molla Bourdon (fondo scala 6 barg) ed un trasduttore di pressione elettrico (Swagelok Standard Industrial Pressure Transducer Model S), connesso ad un lettore digitale.

Figura 1. Immagini dell'impianto sperimentale utilizzato per la sperimentazione qui riportata. Impianto equipaggiato con 1 reattore a letto fisso e un microGC.

I gas una volta dosati vengono inviati alla zona di reazione, costituita da: linea di ingresso gas, reattore, forno e linea di scarico dei prodotti di reazione. La linea in ingresso dei gas al reattore viene mantenuta ad una temperatura costante di 110 °C. Il reattore a letto fisso si trova all'interno di un forno tubolare. Normalmente, operando a pressione atmosferica (0 barg), viene utilizzato un reattore in quarzo con diametro esterno nominale di 12 mm, spessore di 1 mm e lunghezza di 230 mm. Al suo interno è collocato un setto poroso che funge da base d'appoggio per i materiali di riempimento. Il letto catalitico è sostenuto da due strati sottostanti; il primo strato dal basso è un inerte solido (corindone) che funge da riempimento per portare il letto catalitico alla quota desiderata. Il secondo, è uno strato di circa 1 cm di lana di quarzo che serve ad evitare indesiderati trascinamenti e miscelazioni del catalizzatore con lo strato sottostante. Nella parte sovrastante il letto catalitico si ha la stessa successione di strati, ma in ordine inverso, prima lo strato di lana di quarzo e poi uno strato di corindone. I due strati di lana di quarzo consentono quindi di contenere il catalizzatore nella zona desiderata del reattore, mentre il corindone sovrastante permette di omogeneizzare il flusso in ingresso al reattore prima che questo contatti il letto catalitico.

Il catalizzatore viene caricato ad un'altezza che corrisponde alla zona isoterma del forno; successivamente viene inserita una termocoppia mobile di tipo J (diametro 0.5 mm, lunghezza 50 cm) in corrispondenza del centro del letto catalitico per misurarne la temperatura. Il letto catalitico è composto dal catalizzatore e da materiale inerte (αAl_2O_3) per evitare la formazione di hotspot di temperatura. La testa del reattore di quarzo viene chiusa con un tappo ed un setto polimerico, che permette l'inserimento della termocoppia di controllo. La temperatura del reattore è controllata da un loop di controllo in retroazione che tramite l'elemento di misura (termocoppia J) manda un segnale al controllore Eurotherm 3216. Questo dopo aver confrontato il valore misurato con quello di set-point varia la potenza termica fornita dal forno. Il controllore è di tipo proporzionale-integrale-derivativo (PID). Ciascun forno è collegato ad un computer che ne consente il monitoraggio e la gestione in remoto utilizzando il software Eurotherm iTools. Gli effluenti provenienti dal reattore sono convogliati in una linea di scarico, mantenuta alla temperatura di 130°C attraverso calze riscaldanti per impedire la condensazione del vapore acqueo formatosi in reazione.
I gas in uscita dal reattore devono essere analizzati e successivamente scaricati. L'acqua, presente sottoforma di vapore, deve essere rimossa, per semplificare la successiva attività analitica. Il sistema di condensazione dell'acqua, che può essere bypassato qualora non sia necessario, consiste di due parti, una zona di preraffreddamento e una zona di condensazione e raccolta. Nella zona di preraffreddamento il gas fluisce in uno scambiatore di calore controcorrente a tubi concentrici, e la raccolta dell'acqua condensata avviene in un successivo serbatoio incamiciato. Per il raffreddamento dello scambiatore e del serbatoio viene utilizzata una miscela di glicole etilenico e acqua mantenuta a 0°C tramite un criostato Microcool MC 350, Lauda).
Quindi il gas secco uscente dalla zona di condensa viene analizzato utilizzando un micro-gas cromatografo (μGC) Agilent 490 equipaggiato con due moduli (colonna capillare a setacci molecolari in carrier Ar o He, detector TCD; colonna capillare PoraplotQ in carrier He, detector TCD), avente tempo di analisi pari a 3 minuti. Per calcolare le frazioni molari dei gas in uscita analizzati, si utilizzano dei fattori di conversione che relazionino le aree sottoposte ai diversi picchi del cromatogramma alla quantità della singola specie. Vengono perciò calcolati, attraverso una bombola di composizione nota, i fattori di risposta e la posizione dei picchi relativi ai diversi componenti presente in fase gas.
I catalizzatori sono stati attivati mediante riduzione in modo da consentire la formazione della fase metallica, cataliticamente attiva. L'attivazione dei catalizzatori a base di Ru è stata effettuata *in situ* con H_2 puro riscaldando il sistema da temperatura ambiente fino a 400°C (2°C/min), tale temperatura viene poi mantenuta per 3 h. La riduzione dei catalizzatori a base di Ni è stata effettuata in maniera analoga ma alla temperatura di 450°C. In entrambi i casi, l'attivazione viene condotta ad una velocità spaziale pari a 18 L(STP)/h/g_{cat} e a pressione atmosferica. Terminata la fase di attivazione, ha inizio la fase di start-up, che ha lo scopo di portare l'impianto nelle condizioni di esercizio. A tal fine il catalizzatore viene raffreddato in flusso di H_2 fino a 250°C, temperatura in cui l'attività del sistema in presenza di miscela CO_2/H_2 risulta modesta. Raggiunta tale temperatura il catalizzatore viene sottoposto a una purga in flusso di N_2 prima dell'immissione della miscela reagente. Successivamente, viene impostata una scalata di temperatura di 1°C/min fino alla temperatura di 350°C. Convenzionalmente, si fa corrispondere l'inizio dell'attività catalitica (Time on stream, T.o.S.= 0) con l'istante in cui il sistema catalitico raggiunge tale temperatura. Questa viene mantenuta fino al raggiungimento di performance catalitiche stabili, prima che le condizioni operative vengano modificate secondo il test di interesse. Terminato il test, la temperatura del letto catalitico viene riportata a 250°C. A questa temperatura la miscela reagente viene sostituita da una corrente inerte di N_2 e successivamente il set point del forno viene abbassato alla temperatura ambiente. Una volta raggiunta, il catalizzatore viene esposto ad una corrente di 2% O_2/He vol/vol in modo da ossidare in maniera controllata e riproducibile le particelle metalliche (procedura di passivazione).

3 Task 3: Preparazione di catalizzatori ad elevata attività idonei all'impiego in reattori catalitici intensificati

L'introduzione di elementi strutturati (monoliti, schiume, ecc) di materiale conduttivo all'interno dei tubi di reattori catalitici non adiabatici permette di incrementare la capacità di scambio termico nel caso di reazioni fortemente esotermiche, come ad esempio la metanazione di CO_2 (ΔH^0_R = -165 kJ/mol). Questi elementi strutturati si intendono tipicamente ricoperti direttamente di materiale catalitico (washcoating), garantendo così un ottimo scambio termico e perdite di carico limitate. Tuttavia, la procedura di washcoating può risultare insidiosa su strutture metalliche conduttive e inoltre la quantità di catalizzatore caricata per unità di volume risulta limitata. Al contrario, l'utilizzo di tali elementi strutturati impaccati con pellet catalitici permette di sfruttare l'efficace scambio termico del materiale strutturato pur consentendo alti quantitativi di catalizzatore per unità di volume.
È stata quindi verificata la possibilità di replicare le procedure preparative ottimizzate nel Task 2 utilizzando supporti di allumina preformati. A questo scopo sono stati utilizzati supporti sferici di Al_2O_3 aventi diametro nel range 100 – 3000 µm.

3.1 Catalizzatori a base di Ru

Quanto la preparativa per impregnazione è sata effettuata su supporti di Al_2O_3 di dimensioni maggiori di 100 µm con un carico di Ru pari allo 0.5% in peso, sono stati ottenuti catalizzatori di tipo eggshell, cioè catalizzatori in cui tutta la fase attiva si concentra nello strato più esterno del pellet. La formazione di catalizzatori eggshell è stata osservata sia utilizzando come precursore $Ru(NO)(NO_3)_3$ che $RuCl_3$. Simili osservazioni sono già riportate in letteratura nel caso di catalizzatori Pt/Al_2O_3 [3,4], e questo è dovuto alla forte interazione elettrica tra il precursore di Ru (carico negativamente) e la superficie dell'allumina di supporto (avente carica positiva quando contattata con la soluzione impregnate a carattere acido). Catalizzatori omogeneamente impregnati possono essere ottenuti aumentando ulteriormente l'acidità della soluzione impregnante aggiungendo un acido inorganico. Questo comporta una forte riduzione del potenziale elettrico tra la superficie catalitica e il complesso di Ru in soluzione, sfavorendone l'assorbimento. Inoltre, è stata osservata sperimentalmente una correlazione lineare tra il rapporto molare acido/Ru nella soluzione impregnante e la larghezza dello strato catalitico, riportata in Fig. 2. Maggiori informazioni sono riportate in [1].

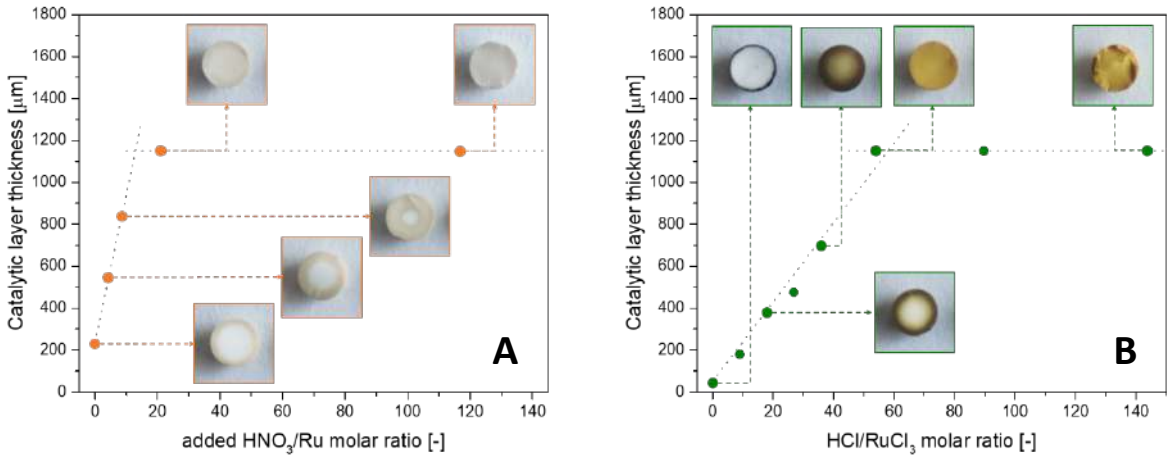

Figura 2. Effetto del rapporto molare acido/Ru sullo spessore dello strato catalitico per catalizzatori Ru/Al_2O_3 realizzati su supporti di 2300 µm di diametro a partire da $Ru(NO)(NO_3)_3$ (A) and from $RuCl_3$ (B) [1].

Test di attività catalitica hanno dimostrato come l'addizione di acido alla soluzione impregnante non abbia effetto dal punto di vista dell'attività catalitica.

La rimozione dei cloruri dalla superficie catalitica si è dimostrata onerosa, e quindi si è scelto di utilizzare esclusivamente il precursore nitrato per le successive preparazioni.
Volendo produrre catalizzatori per reattori intensificati, sulla scorta della sperimentazione condotta nel Task 2, sono stati preparati catalizzatori aventi un carico di Ru nominale pari al 5%. In questo caso si è proceduto per impregnazioni successive, vista la scarsa solubilità del Ru in soluzioni acquose. Al crescere del numero delle impregnazioni – e quindi del carico di Ru nel catalizzatore – il Ru introdotto penetra progressivamente all'interno del pellet strato dopo strato, arrivando alla produzione di pellet catalitici ragionevolmente omogenei anche senza bisogno di ricorrere all'introduzione di acidi inorganici nella soluzione impregnante.

3.2 Catalizzatori a base di Ni

Alla luce delle conoscenze acquisite durante il Task 2, sono stati condotti degli studi preliminari per verificare la riproducibilità della preparativa su polvere su pellet di maggiori dimensioni. In particolare, è stata investigata la possibilità di replicare i catalizzatori co-precipitati tramite precipitazione diretta su allumina preformata. A tal scopo sono stati preparati due catalizzatori per precipitazione usando sfere di γ-Al_2O_3, di diametro nell'ordine dei 100 µm, con carico di nichel pari al 25 % in peso (Ni/Al = 0,3 mol/mol) e al 57 % in peso (Ni/Al = 1,16 mol/mol), seguendo il procedimento illustrato da Koschany et al. [2]. Quindi, questi catalizzatori sono stati confrontati con gli equivalenti preparati per co-precipitazione (preparativa di Koschany et al. [2]). Per entrambi i set di catalizzatori sono state condotte analisi di attività, accompagnate da studi di caratterizzazione BET, XRD e TPR.

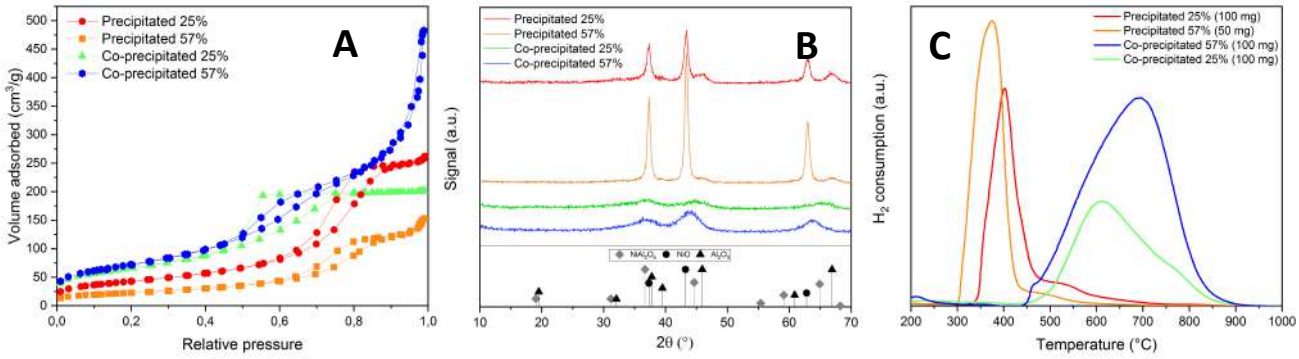

Figura 3. Risultati delle analisi di caratterizzazione dei campioni precipitati e co-precipitati con carico di nichel pari al 25 % e al 57 %. a) BET; b) XRD; c) TPR (l'analisi TPR è stata condotta su 100 mg di catalizzatore per i campioni co-precipitati e per il precipitato al 25 %. Invece per il catalizzatore precipitato al 57 % è stata fatta su 50 mg).

Tabella 1. Proprietà strutturali dei campioni co-precipitati e precipitati, misurate mediante adsorbimento di N_2.

	Precipitated 25 %	Co-precipitated 25 %	Precipitated 57 %	Co-precipitated 57 %
S_{BET} [m^2/g]	153	235	81	262
$D_{p,avg}$ [Å]	100	52	100	86
V_p [cm^3/g]	0,41	0,32	0,24	0,76

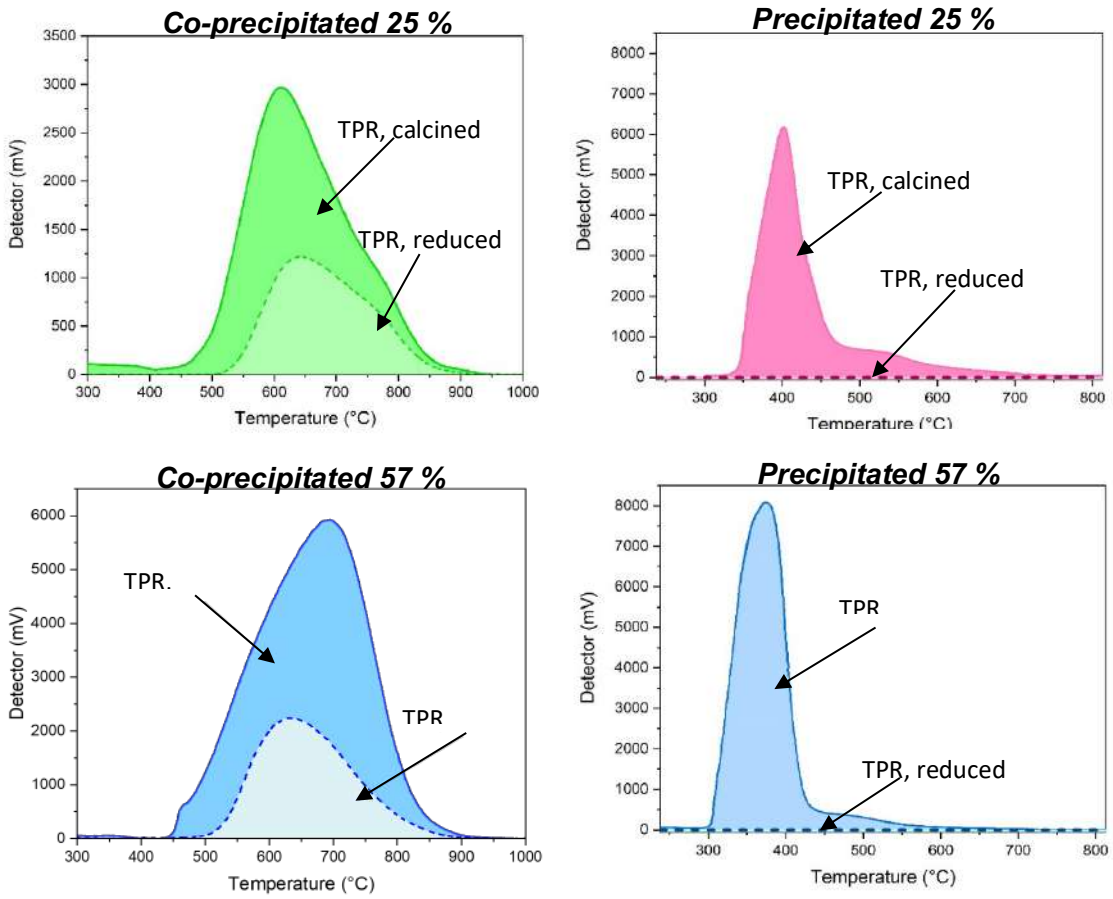

Figura 4. Confronto tra i profili TPR dei campioni calcinati e pre-ridotti.

In Figura 3 sono illustrati i risultati delle analisi di caratterizzazione eseguite sui quattro campioni. In Tabella 1 sono elencati i valori di area superficiale BET, volume poroso e diametro dei pori medio dei quattro campioni. Da questi valori si può notare un sostanziale peggioramento delle proprietà morfologiche, passando dalla co-precipitazione alla precipitazione. Simili considerazioni possono essere fatte guardando i profili XRD e TPR (Fig. 3B e C). Mentre per i campioni co-precipitati si nota la formazione di una fase mista Ni-Al omogenea ($NiAl_2O_4$), sui campioni precipitati le due fasi sono completamente segregate, con sviluppo di cristalli nichel poco dispersi. Infatti, come si osserva dalle analisi TPR, i due metodi di preparazione conducono a due situazioni limite: attraverso la co-precipitazione si ottengono catalizzatori con buona dispersione metallica, ma difficili da ridurre, invece attraverso la precipitazione si realizzano catalizzatori facilmente riducibili, ma con una bassa dispersione della fase attiva

A conferma di ciò, in Figura 4 vengono confrontate le curve di riduzione dei campioni calcinati con quelle dei campioni pre-ridotti in condizioni di test: a 450°C per 3 h (2°C/min) sotto flusso di H_2 puro a GHSV pari a 18 Nl/h/g_{cat}. Dalla differenza delle aree sottese alle due curve, è stato possibile calcolare il grado di riduzione (DOR) dei catalizzatori (Eq 2.2.1):

$$DOR = \frac{A_{calcined} - A_{reduced}}{A_{calcined}} \qquad 2.2.1$$

Il grado di riduzione è risultato essere uguale al 60 % e al 68 % per i catalizzatori co-precipitati al 25 % e al 57 %, rispettivamente, invece, con entrambi i catalizzatori precipitati si raggiunge la riduzione completa, quindi un DOR pari al 100 %.

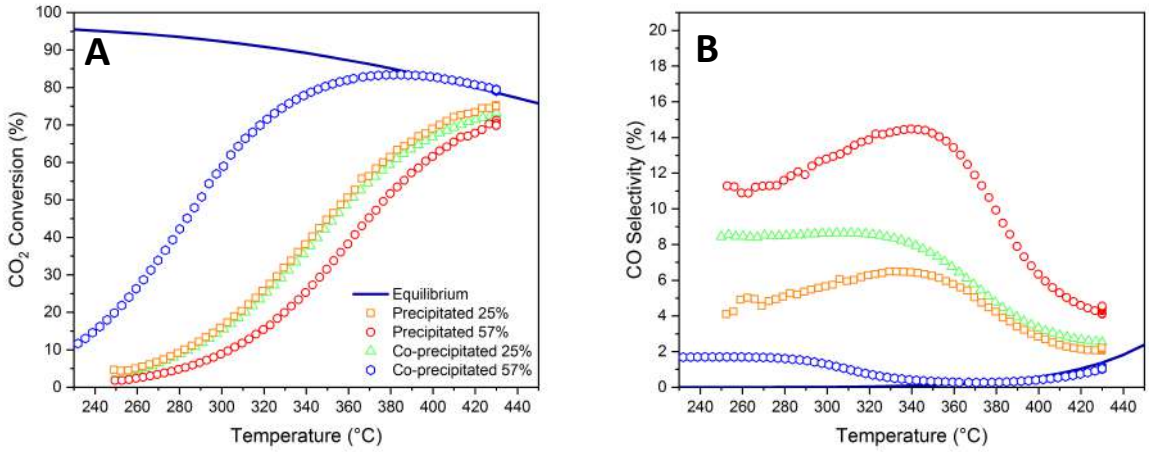

Figura 5. Curve di attività dei campioni precipitati e co-precipitati con carico di nichel pari al 25 % e al 57 %. A) Conversione di CO_2; B) Selettività al CO.

In Figura 5 sono rappresentate le curve di conversione di CO_2 e di selettività al CO dei quattro campioni. Mentre per i catalizzatori con carico pari al 25 % le prestazioni catalitiche sono confrontabili, per i campioni al 57 % cambiando il metodo di preparazione si osserva un netto peggioramento dell'attività. Da ciò si può concludere che l'alta dispersione metallica ha un ruolo fondamentale nel rendimento di un catalizzatore, nonostante essa comporti un minor grado di riduzione nelle condizioni operative. Per cui la precipitazione su allumina preformata non risulta essere un metodo valido per la preparazione di catalizzatori ad alta attività, precludendo il raggiungimento di alti carichi di nichel. Si è quindi scelto di proseguire con carichi di Ni del 25%, e, in accordo con quanto ricavato dal confronto dei metodi preparativi condotto nel Task 2, si è scelto di procedere con l'impregnazione a bagnamento incipiente come metodo preparativo.

Quindi, lo studio è proseguito con la preparazione di un catalizzatore per impregnazione al 25 % su pellet di allumina preformati (diametro medio pari a 2300 µm). Il catalizzatore è stato preparato attraverso cinque step di impregnazione, in cui ogni volta veniva aggiunta una quantità di nichel affinché il carico in peso aumentasse di un 5 % al fine di non superare la solubitlità del sale precursore. Tra uno step e il successivo sono state condotte delle analisi BET per monitorare la variazione di volume poroso, sul quale poi veniva regolato il volume e la concentrazione della soluzione da aggiungere allo step di impregnazione successivo. Inoltre, dopo ogni impregnazione il campione veniva essiccato a 110°C per 12 h e poi calcinato a 450°C per 6 h (5°C/min). In Tabella 2 sono elencati i valori di area superficiale BET, volume poroso e diametro medio dei pori quantificati dopo ogni step di impregnazione. Come si osserva in Figura 6, all'aumentare del carico diminuiscono i valori di area superficiale e volume poroso per unità di peso del catalizzatore, in linea con l'aggiunta di quantità rilevanti di NiO non poroso, mentre il diametro dei pori si mantiene pressoché invariato.

Tabella 2. Proprietà strutturali dei campioni a ogni step di impregnazione, misurate mediante adsorbimento di N_2.

Carico di Nichel [%]	S_{BET} [m^2/g]	$D_{p,avg}$ [Å]	V_p [cm^3/g]
5	169	81	0,45
10	160	80	0,42
15	154	80	0,4
20	142	79	0,37
25	134	75	0,32

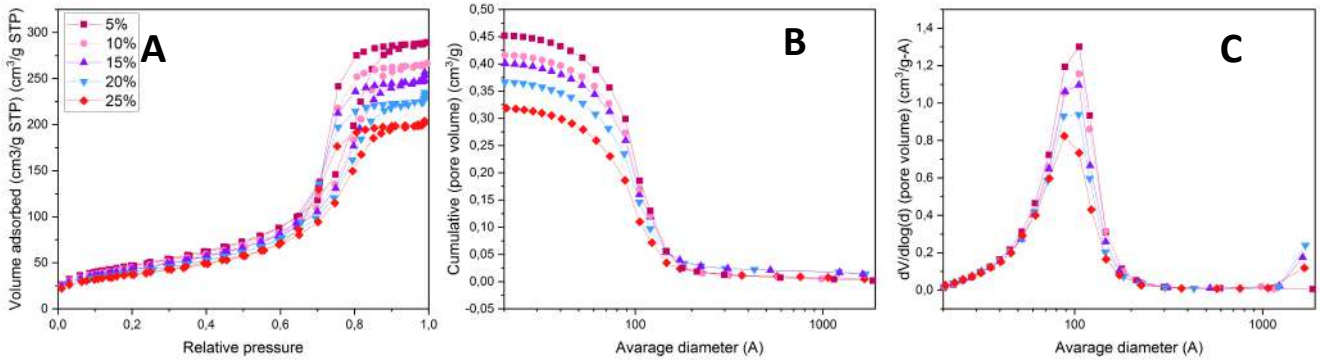

Figura 6. Risultati analisi BET e BJH del campione a ogni step di impregnazione.

Figura 7. Foto del catalizzatore impregnato su allumina preformata. Da sinistra: campione essiccato con carico del 5 %; campione calcinato con carico del 5 %, 10 %, 15 %, 20 % e 25 %.

In Figura 7 sono mostrate le foto del campione al 5 % essiccato, e del campione calcinato dopo ogni step di impregnazione su catalizzatori con un diametro medio pari a 2300 µm.
Contrariamente a quanto osservato nel caso del Ru, in questo caso non sono state mai osservate disomogeneità interne al pellet, la cui sezione si è mantenuta omogena a ispezione visiva per ogni step di impregnazione. È quindi possibile preparare efficacemente per impregnazione a bagnamento incipiente catalizzatori aventi un carico di Ni pari a 25% su microsfere di Al2O3 adatte all'utilizzo in reattori di metanazione intensificati.

4 Conclusioni

In questo Task è stata valutata la possibilità di produrre catalizzatori a base di Ru e Ni su supporti preformati di Al_2O_3, adatti all'utilizzo in reattori intensificati. A questo scopo sono stati utilizzati supporti sferici di Al_2O_3 aventi diametro nel range 100 – 3000 µm. Per quanto riguarda i catalizzatori a base di Ru, l'impregnazione di bassi carichi di fase attiva (0.5%) su supporti di Al_2O_3 aventi dimensioni maggiori di 100 µm ha portato alla formazione di catalizzatori di tipo eggshell. Per aumentare il grado di penetrazione del Ru è possibile aumentare il pH della soluzione impregnante e/o aumentare il carico di Ru. Infatti, per raggiungere carichi superiori è necessario procedere per impregnazioni successive, e progressivamente si ottengono catalizzatori omogeneamente impregnati.
Nel caso dei catalizzatori a base di Ni si è dimostrato Task 2 come catalizzatori Ni-Al coprecipitati permettano di raggiungere carichi di Ni molto elevati e, di conseguenza, ottime prestazioni catalitiche. Questo metodo, tuttavia, non rappresenta una via percorribile volendo utilizzare supporti di allumina preformati, ed è stato dimostrato come il metodo della deposizione non rappresenti una via percorribile, in quanto porta alla deposizione di Ni a bassissima dispersione. La scelta del metodo preparativo è quindi ricaduta sull'impregnazione dry. Sono stati così preparati catalizzatori Ni/Al_2O_3 aventi un carico di fase attiva pari al 25% in peso e una distribuzione omogena della stessa all'interno del pellet.

5 Riferimenti bibliografici

[1] A. Porta, L. Falbo, C.G. Visconti, L. Lietti, C. Bassano, P. Deiana, Catal. Today 343 (2020).
[2] F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen, Appl. Catal. B Environ. 181 (2016) 504–516.
[3] R. Maatman, Ind. Eng. Chem. 51 (1959) 913–914.
[4] W.A. Spieker, J.R. Regalbuto, Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 3491–3504.
[5] F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen, Appl. Catal. B Environ. 181 (2016) 504–516.