



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



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

TEST DI SISTEMI STRUTTURATI INNOVATIVI PRESSO L'IMPIANTO DI METANAZIONE CATALITICA C/O CASACCIA

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/PTR(2021)/278

TEST DI SISTEMI STRUTTURATI INNOVATIVI PRESSO L'IMPIANTO DI METANAZIONE CATALITICA C/O CASACCIA
A. Porta, C. Larghi, C. G. Visconti, L. Lietti, P. Deiana, C. Bassano

Dicembre 2021

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

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

Work package: WP3 “Power to Gas” (P2G)

Linea di attività: LA9 Power-to-Gas: sperimentazione e modellazione 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 (POLITECNICO di MILANO): Proff. Luca Lietti – Carlo Giorgio Visconti

Indice

SOMMARIO.....	4
INTRODUZIONE.....	5
1 EXPERIMENTAL	7
1.1 PREPARAZIONE DEI MATERIALI CATALITICI.....	7
1.2 SET-UP E PROCEDURE SPERIMENTALI	7
1.3 STRUMENTAZIONE PER LA CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI CATALITICI	9
2 TASK 6: FORNITURA DI CATALIZZATORI PROTOTIPALI PER L'IMPIANTO DI METANAZIONE ENEA CASACCIA E SUPPORTO ALLE MISURE SPERIMENTALI	10
2.1 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI CATALITICI.....	10
2.2 TESTING DEI MATERIALI CATALITICI.....	10
3 CONCLUSIONI	12
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	12

Sommario

Nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e il gruppo di ricerca "Laboratorio di Catalisi e Processi Catalitici" (LCCP) del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano sono stati preparati due campioni prototipali di catalizzatore da fornire ad ENEA, idonei all'impiego in reattori strutturati tubolari. Data l'elevata esotermicità della reazione di metanazione di CO₂, si è ritenuto necessario l'utilizzo di substrati strutturati impaccati per ottimizzare la gestione del calore di reazione. Per questo motivo, sono stati preparati due catalizzatori al rutenio per impregnazione a bagnamento incipiente su γ -Al₂O₃ preformata da 300 μ m.

Introduzione

La gestione del calore di reazione è di cruciale importanza per l'applicazione su grande scala e l'ottimizzazione di processi altamente esotermici, quali la metanazione di CO_2 ($\Delta H^0_{\text{R}} = -165 \text{ kJ/mol}$). Tra le tecnologie già proposte in letteratura adatte a questo scopo, l'utilizzo di supporti ad alta conducibilità termica risulta essere tra la più promettenti [1]. Infatti, l'introduzione di elementi strutturati (monoliti, schiume, ecc.) di materiale conduttivo, su cui disperdere il catalizzatore tramite *washcoating*, permette di incrementare la capacità di scambio termico all'interno dei tubi di reattori catalitici non adiabatici.

La tipologia di substrati più comune, ad oggi, è costituita dai monoliti a nido d'ape (Figura 1A), dato che rappresentano il miglior compromesso per l'ottimizzazione del trasporto di massa e la minimizzazione delle perdite di carico. Inoltre, quando questi supporti strutturati vengono costruiti con materiale termicamente conduttivo sono anche in grado di ottimizzare i profili di temperatura sia radiali che assiali. Tuttavia, il principale svantaggio dei monoliti metallici è dato dall'elevata difficoltà nel processo di estrusione. Per questo motivo, questa tipologia di substrati non è ancora commercialmente disponibile.

Recentemente, in questo contesto hanno acquisito particolare interesse anche i substrati definiti "*open cell foams*" (Figura 1C) e "*periodic open cellular structures (POCS)*" (Figura 1D). Questi sono caratterizzati da una matrice solida totalmente interconnessa con elevati gradi di vuoto, che garantisce sia elevata area superficiale sia buona dispersione del calore tramite conduzione, la quale viene ulteriormente migliorata se impiegati materiali altamente conduttivi, quali alluminio e rame. L'ottimizzazione del trasferimento di calore, infatti, può ridurre i gradienti di temperatura, permettendo così il superamento delle prestazioni dei convenzionali letti impaccati. Al contrario dei monoliti metallici, le open cell foams sono già disponibili commercialmente (acquistabili ad esempio da ERG Aerospace), mentre i POCS possono essere realizzati on demand mediante stampa 3D. Eventualmente, dimensioni e caratteristiche di tali substrati verranno definite ed ottimizzate a seguito del recepimento di maggiori dettagli riguardo l'impianto di metanazione da realizzarsi presso la sede ENEA di Casaccia.

La procedura di *washcoating* può risultare complicata su strutture metalliche conduttive, e inoltre la quantità di catalizzatore caricata per unità di volume risulta limitata. Invece, l'utilizzo di tali elementi strutturati impaccati con pellet catalitici (Figura 2) permetterebbe di sfruttare l'efficace scambio termico del materiale strutturato pur consentendo alti quantitativi di catalizzatore per unità di volume. Questa configurazione reattoristica innovativa è stata già testata brevettata [2] e si è dimostrata efficace per reazioni fortemente esotermiche come la sintesi Fischer-Tropsch [3] o fortemente endotermiche come lo steam reforming del metano [4].

Per questi motivi, durante la preparazione di catalizzatori prototipali da fornire ad ENEA è stata adottato un procedimento idoneo per quest'ultimo tipo di applicazione. Quindi, sono stati preparati due campioni al rutenio, uno calcinato e uno non calcinato, con carico nominale del 0,5% per impregnazione a bagnamento incipiente usando come supporto $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preformata avente diametro pari a $300 \mu\text{m}$ [3]. Ci si attende infatti che questa granulometria di catalizzatore si sufficientemente piccola per potersi ben impaccare nelle cavità della schiuma/POCS che verrà selezionata senza causare perdite di carico eccessive.

La presente relazione tecnica si riferisce al Piano Triennale di Realizzazione 2019- 2021, per quanto attiene l'Obiettivo "Tecnologie"; nello specifico, si riferisce al Work package "WP3 - Power to gas", linee di attività LA9 e del progetto "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti".

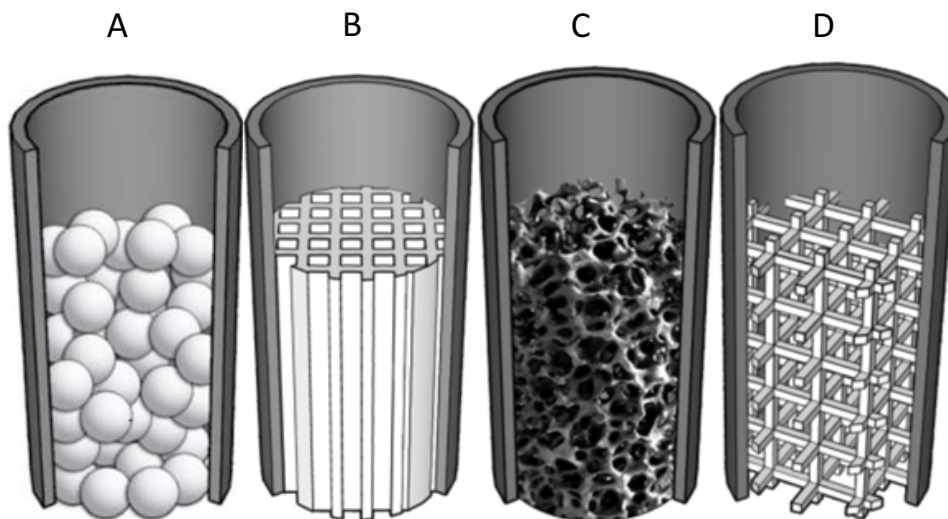


Figura 1. Disegni delle diverse configurazioni di letto catalitico: (A) letto impaccato; (B) monolita a nido d'ape; (C) open cell foam; (D) periodic open cell structure (POCS) [5].

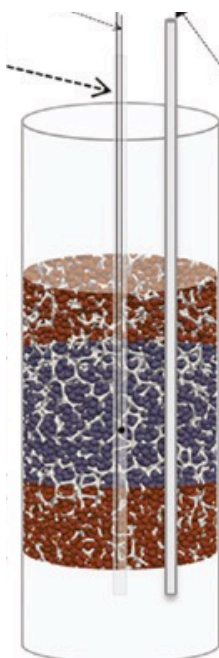


Figura 2. Disegno della configurazione open cell foam impaccata [1].

1 Experimental

1.1 Preparazione dei materiali catalitici

I catalizzatori a base di rutenio sono stati preparati per impregnazione a partire da supporto preformato γ - Al_2O_3 commerciale (Sasol Puralox) ($d = 300 \mu\text{m}$) e da una soluzione commerciale di $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ diluita in acqua (Alfa Aesar, $\text{Ru} = 1,5\%$). L'impregnazione è stata condotta in un singolo step, in modo tale da ottenere un carico di rutenio finale del 0,5 wt.%. Successivamente, il campione è stato essiccato per una notte a 120°C e parte del campione essiccato è stato poi calcinato a 400°C per 4 h ($2^\circ\text{C}/\text{min}$). Quindi, infine, sono stati ottenuti e testati due campioni, uno calcinato (0,5% $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calc.) e uno non calcinato (0,5% $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

1.2 Set-up e procedure sperimentali

L'immagine impianto utilizzato per la sperimentazione è riportata in Fig 3.

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 $7 \mu\text{m}$) per evitare il passaggio di particolato, due manometri a molla Bourdon (fondo scala 6 barg), un regolatore di flusso (Mass Flow Controller, Delta Smart Mass Flow della Brooks R Instrument, modello 5850 S, con valore di portata massima di 6 NL/h), una valvola di non ritorno ed una di spurgo e una valvola di intercettazione. Le tre linee principali convergono in un giunto dal quale dipartono due linee: la prima diretta al reattore, la seconda necessaria per un eventuale bypass dello stesso. Sulla linea diretta al reattore sono installati un manometro a molla Bourdon (fondo scala 6 barg) ed un trasduttore di pressione elettrico (Swagelok Standard Industrial Pressure Transducer Model S), connesso ad un lettore digitale.

I gas una volta dosati vengono inviati alla zona di reazione, costituita da: linea di ingresso gas, reattore, forno e linea di scarico dei prodotti di reazione. La linea in ingresso dei gas al reattore viene mantenuta ad una temperatura costante di 130°C . Il reattore a letto fisso si trova all'interno di un forno tubolare. Normalmente, operando a pressione atmosferica (0 barg), viene utilizzato un reattore in quarzo con diametro esterno nominale di 12 mm, spessore di 1 mm e lunghezza di 230 mm. Al suo interno è collocato un setto poroso che funge da base d'appoggio per i materiali di riempimento. Il letto catalitico è sostenuto da due strati sottostanti; il primo strato dal basso è un inerte solido (corindone) che funge da riempimento per portare il letto catalitico alla quota desiderata. Il secondo, è uno strato di circa 0.5 cm di lana di quarzo che serve ad evitare indesiderati trascinalamenti e miscelezioni del catalizzatore con lo strato sottostante. Nella parte sovrastante il letto catalitico si ha la stessa successione di strati, ma in ordine inverso, prima lo strato di lana di quarzo e poi uno strato di corindone. I due strati di lana di quarzo consentono quindi di contenere il catalizzatore nella zona desiderata del reattore, mentre il corindone sovrastante permette di omogeneizzare il flusso in ingresso al reattore prima che questo contatti il letto catalitico.



Figura 3. Immagine dell'impianto equipaggiato con un reattore a letto fisso e un microGC;

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 (375 mg) e da materiale inerte ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (365 mg) 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 1°C tramite un criostato Microcool MC 350, Lauda.

Il gas secco uscente dalla zona di condensa viene analizzato utilizzando un micro-gas cromatografo (μGC) Agilent 990 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 quantificare le portate uscenti, 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. L'attivazione viene condotta ad una velocità spaziale pari a 1,8 L(STP)/h/g_{cat} e a pressione atmosferica. Terminata la fase di attivazione, ha inizio la fase di start-up, che ha lo scopo di portare l'impianto

nelle condizioni di esercizio. A tal fine il catalizzatore viene raffreddato in flusso di H₂ fino a 250°C, temperatura in cui l'attività del sistema in presenza di miscela CO₂/H₂ risulta modesta. Raggiunta tale temperatura il catalizzatore viene sottoposto a una purga in flusso di N₂ prima dell'immissione della miscela reagente. Successivamente, viene impostata una scalata di temperatura di 1°C/min fino alla temperatura di 350°C. Convenzionalmente, si fa corrispondere l'inizio dell'attività catalitica (Time on stream, T.o.S.= 0) con l'istante in cui il sistema catalitico raggiunge tale temperatura. Questa viene mantenuta fino al raggiungimento di performance catalitiche stabili, prima che le condizioni operative vengano modificate secondo il test di interesse. Terminato il test, la temperatura del letto catalitico viene riportata a 250°C. A questa temperatura la miscela reagente viene sostituita da una corrente inerte di N₂ e successivamente il set point del forno viene abbassato alla temperatura ambiente. Una volta raggiunta, il catalizzatore viene esposto ad una corrente di 2% O₂/He vol/vol in modo da ossidare in maniera controllata e riproducibile le particelle metalliche (procedura di passivazione).

1.3 Strumentazione per la caratterizzazione dei materiali catalitici

I campioni sono stati caratterizzati mediante analisi morfologica (area superficiale) e H₂-TPR.

Area superficiale, volume poroso e diametro medio dei pori sono stati determinati mediante isoterme di adsorbimento/desorbimento di N₂ a 77 K secondo la tecnica BET usando un Micromeritics Tristar 3000. Prima dell'analisi, ogni campione è stato evacuato a 120°C per 3h. Test di H₂-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% H₂/Ar a 10°C/min fino a 800°C.

2 Task 6: Fornitura di catalizzatori prototipali per l'impianto di metanazione ENEA Casaccia e supporto alle misure sperimentali

Durante le attività del TASK 6 sono stati preparati e testati in condizioni isoterme e a pressione atmosferica due catalizzatori prototipali al rutenio adatti all'impiego in reattori tubulari da fornire ad ENEA.

2.1 Caratterizzazione dei materiali catalitici

In Tabella 1 sono elencati i risultati delle isoterme di adsorbimento/desorbimento di N_2 della $\gamma-Al_2O_3$ usata come supporto e del campione 0,5% Ru/ Al_2O_3 calcinato. Dai dati si può notare come l'aggiunta della fase attiva risulti nella diminuzione del diametro medio dei pori e del volume poroso, mentre l'area superficiale rimane pressoché invariata.

Tabella 1. Risultati di area superficiale, diametro medio dei pori e volume poroso determinati mediante isoterme di adsorbimento di N_2 del supporto Al_2O_3 e del catalizzatore calcinato 0,5% Ru/ Al_2O_3 .

	S_{BET} [m^2/g]	D_p [nm]	V_p [cm^3/g]
Al_2O_3	186	10	0.47
0.5% Ru/ Al_2O_3 calc.	188	7	0.43

In Figura 4 sono rappresentati i profili di riduzione dei catalizzatori 0,5% Ru/ Al_2O_3 e 0,5% Ru/ Al_2O_3 calcinato. Il consumo di idrogeno durante la riduzione del campione non calcinato è maggiore rispetto a quello del calcinato perché nel primo caso la riduzione del rutenio avviene insieme alla riduzione dei nitrati di cui è costituito il precursore. Inoltre, dall'analisi H_2 -TPR si evince che entrambi i campioni sono completamente ridotti già a 350°C e che il picco di riduzione del campione calcinato è spostato verso temperature leggermente più basse, implicando una probabile minore dispersione del rutenio in questo catalizzatore.

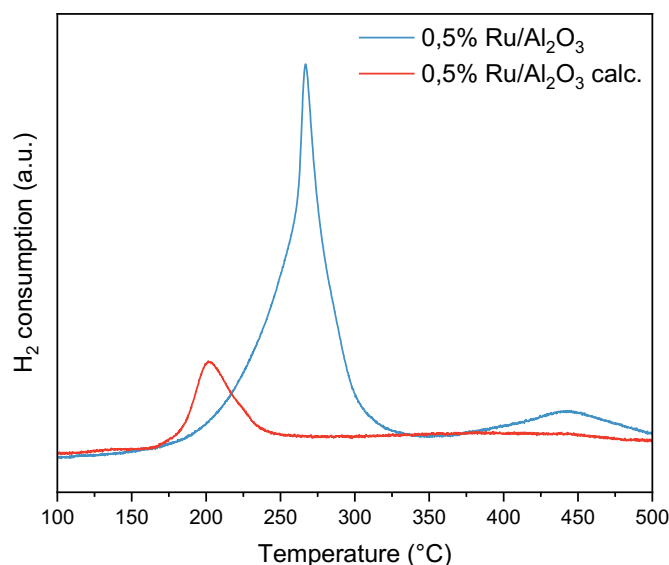


Figura 4. Profili H_2 -TPR dei catalizzatori 0,5% Ru/ Al_2O_3 e 0,5% Ru/ Al_2O_3 calcinato.

2.2 Testing dei materiali catalitici

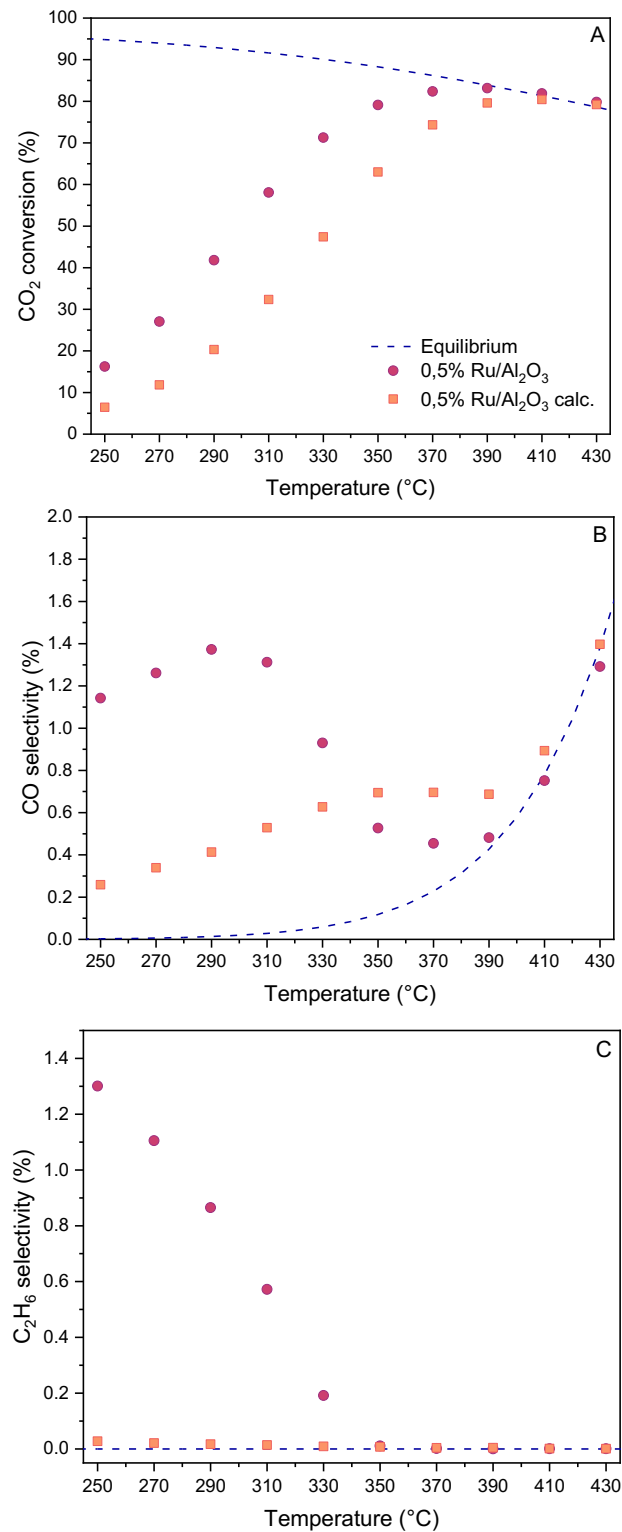


Figura 5. Grafici di (A) conversione di CO₂, selettività al (B) CO e al (C) C₂H₆ dei catalizzatori 0,5% Ru/Al₂O₃ e 0,5% Ru/Al₂O₃ calcinato in funzione della temperatura. Condizioni di test: P = 0 barg; GHSV = 5 NI/h/g; H₂/CO₂ = 4;

In Figura 5 sono mostrati i dati di attività dei due catalizzatori prototipali al rutenio: 0,5% Ru/Al₂O₃ e 0,5% Ru/Al₂O₃ calcinato. Dal grafico di conversione di CO₂ (Figura 5A) si può vedere come il campione non calcinato sia caratterizzato da una maggiore attività. Infatti, la conversione su questo catalizzatore in regime cinetico rimane sempre di circa 20 punti percentuali più alta rispetto al campione calcinato, fino al raggiungimento dell'equilibrio alla temperatura di 390°C ($X_{CO_2} = 83\%$). Entrambi i campioni presentano una attività confrontabile al catalizzatore commerciale Ru/Al₂O₃ e ai campioni homemade preparati a pari carico di Ru su supporti di Al₂O₃ da 100 micrometri e riportanti nelle relazioni finali delle collaborazioni tra ENEA e POLIMI relative alle precedenti annualità.

Sul catalizzatore calcinato si osservano valori minori di selettività al CO e, soprattutto, al C₂H₆ (Figura 5B e 5C), rispetto al campione non calcinato. Conducendo la reazione in pressione e nel range di temperature qui investigato, la selettività a CO risulta fortemente sfavorita dalla termodinamica e non sono attese concentrazioni rilevanti di questa specie. L'etano invece risulta favorito cineticamente a bassa temperatura e alta pressione, ma la presenza di questa specie nella corrente di metano uscente potrebbe non essere indesiderata in quanto porta ad un aumento del potere calorifico della corrente prodotta. A seconda quindi dell'utilizzo o della specifica sulla corrente di metano in uscita è possibile scegliere il catalizzatore più appropriato

3 Conclusioni

Per l'ottimizzazione della gestione del calore prodotto da reazioni altamente esotermiche, quali la metanazione di CO₂ ($\Delta H^0_R = -165$ kJ/mol), è necessario l'utilizzo di substrati ad alta conducibilità termica. Tuttavia, la procedura di *washcoating* può risultare complicata su strutture metalliche conduttive, e la quantità di catalizzatore caricata per unità di volume risulta limitata. Invece, l'utilizzo di tali elementi strutturati impaccati con pellet catalitici permetterebbe di sfruttare l'efficace scambio termico del materiale strutturato pur consentendo alti quantitativi di catalizzatore per unità di volume. In questo Task sono stati prodotti dei catalizzatori a base di supporti preformati di Al₂O₃, idonei all'utilizzo in strutture impaccate. A questo scopo sono stati utilizzati supporti sferici di Al₂O₃ aventi diametro 300 µm per la preparazione di due catalizzatori al rutenio.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] M. Ambrosetti, R. Balzarotti, L. Fratolocchi, M. Bracconi, G. Groppi, E. Tronconi, in: *Heterog. Catal. Energy Appl.*, 2020, pp. 361–396.
- [2] G. Groppi, E. Tronconi, C.G. Visconti, A. Tasso, Zenna, WO2015033266A1 PACKED-BED TUBULAR REACTOR FOR HETEROGENEOUS EXOTHERMIC OR ENDOTHERMIC CATALYTIC REACTIONS, WO 2015/033266 A1, 2015.
- [3] L. Fratolocchi, C.G. Visconti, G. Groppi, L. Lietti, E. Tronconi, *Chem. Eng. J.* 349 (2018) 829–837.
- [4] R. Balzarotti, M. Ambrosetti, A. Beretta, G. Groppi, E. Tronconi, *Chem. Eng. J.* 391 (2020) 123494.
- [5] C. Busse, H. Freund, W. Schwieger, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 124 (2018) 199–214.