



Ricerca di Sistema elettrico

Analisi dello stato dell'arte delle cinetiche disponibili in letteratura per la reazione di metanazione in pressione

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



POLITECNICO
MILANO 1863

ANALISI DELLO STATO DELL'ARTE DELLE CINETICHE DISPONIBILI IN LETTERATURA PER LA REAZIONE DI METANAZIONE IN PRESSIONE

A. Porta, L. Falbo, C.G. Visconti, L. Lietti (Politecnico di Milano)

P. Deiana, C. Bassano (ENEA)

Dicembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Trimestrale di Realizzazione 2018 (Estensione PAR 2017)

Area: Generazione di energia con basse emissioni di carbonio

Progetto: Polo Tecnologico del SULCIS: Tecnologie e Metodologie "Low Carbon" e Edifici ad Energia Quasi Zero (nZEB)

Parte A1 – Tecnologie per impiantistica energetica "low carbon"

Ob. d.1: Utilizzo di CO₂/H₂ per la produzione di SNG e contemporanea produzione di energia Elettrica

Referente del Progetto: Franca Rira Picchia

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	6
2 ANALISI DI LETTERATURA.....	7
2.1 CINETICHE DERIVATE SU CATALIZZATORI A BASE DI NI.....	7
2.2 CINETICHE DERIVATE SU CATALIZZATORI A BASE DI RU.....	10
3 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	12

Sommario

La cinetica del processo di metanazione di CO₂ è un tema di estrema importanza per poter sviluppare analisi economiche ed energetiche che siano consistenti con l’osservazione sperimentale nei processi Power-to-Gas (PtG), dove la reazione di metanazione di CO₂ (reazione di Sabatier) risulta essere il cuore del processo. Tale reazione avviene utilizzando due tipologie di catalizzatori eterogenei: i catalizzatori supportati a base di nichel oppure a base di rutenio. Questi ultimi sono più costosi rispetto ai precedenti, ma hanno il vantaggio di essere nettamente più stabili, attivi e selettivi, caratteristiche di fondamentale importanza nell’ottica dell’intensificazione di processo.

Per quanto riguarda la descrizione della velocità della reazione di Sabatier, diversi modelli cinetici sono stati sviluppati negli ultimi decenni, utilizzando principalmente catalizzatori a base di nickel [1–5]. La tabella sottostante riporta le equazioni cinetiche maggiormente utilizzate in letterature nella modellazione della metanazione di CO₂ nei processi PtG.

Tabella 1: Equazioni cinetiche maggiormente usate in letteratura per la metanazione di CO₂ nei processi PtG

Equazione cinetica	T [°C]	P [ata]	Catalizzatore	Referenza
$r_{CO_2} = \frac{k P_{CO_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5}}{\left(1 + K_1 \frac{P_{CO_2}^{0.5}}{P_{H_2}^{0.5}} + K_2 P_{CO_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_3 P_{CO}\right)^2}$	227 - 327	1.4 – 1.7	3 wt.% Ni/SiO ₂	[6]
$r_1 = \frac{k_1 \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_{eq,1}}\right)}{P_{H_2}^{2.5} (DEN)^2}$ $r_2 = \frac{k_2 \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{eq,2}}\right)}{P_{H_2} (DEN)^2}$ $r_3 = \frac{k_3 \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO}}{K_{eq,3}}\right)}{P_{H_2}^{3.5} (DEN)^2}$ $DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	300 - 400	8	15.2 wt% Ni/MgAl ₂ O ₄	[7]
$r_{CO_2} = \frac{k P_{CO_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} \left(1 - \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{CO_2} P_{H_2}^4 K_{eq}}\right)}{\left(1 + K_{OH} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}} + K_{H_2} P_{H_2}^{0.5} + K_{mix} P_{CO_2}^{0.5}\right)^2}$	250 - 310	1 - 9	NiAl(O) _x	[4]
$r_{CO_2} = k \left\{ [P_{CO_2}]^n [P_{H_2}]^{4n} - \frac{[P_{CH_4}]^n [P_{H_2O}]^{2n}}{[K_{eq}]^n} \right\}$	200 - 350	1	0.5 wt. Ru/Al ₂ O ₃	[8, 9]

Lo studio più dettagliato è stato riportato da Weatherbee e Bartholomew [6], i quali hanno lavorato con un catalizzatore al 3% Ni/SiO₂ in un reattore a letto fisso in condizioni differenziali (bassa pressione, bassi valori di conversione e reagenti molto diluiti). Un secondo modello degno di nota è stato proposto da Xu e Froment [7]. Contrariamente a tutti gli altri lavori riportati in letteratura che considerano solo la reazione di Sabatier, questo modello comprende tre reazioni: la metanazione di CO₂, lo “steam reforming” (reazione inversa rispetto alla metanazione di CO) e la Water Gas Shift (WGS). Sebbene sviluppato e validato in condizioni di processo ottimali per lo “steam reforming”, questo modello è stato anche utilizzato per descrivere esperimenti relativi alla metanazione di CO₂ [10].

Considerando più dettagliatamente la metanazione di CO₂ su catalizzatori a base di rutenio, la letteratura riporta principalmente leggi cinetiche del tipo “power law”, sviluppate lavorando con configurazioni reattoristiche che lavorano in condizioni differenziali ed esclusivamente in condizioni di pressione atmosferica [9]. Tali modelli mostrano che la velocità di reazione ha una maggiore dipendenza dalla pressione parziale di H₂ (ordini di reazione nell’intervallo 0.3-2.5) rispetto a quella dalla pressione parziale di CO₂ (ordine di reazione nell’intervallo 0-1) [9]. Sfortunatamente, nessuna informazione rilevante può essere derivata da questi modelli in condizioni di processo di interesse industriale per l’applicazione “Power-to-Gas” (e.g. alta conversione e flussi concentrati di reagenti). Contrariamente, l’espressione cinetica proposta da Lunde e Kester [8], la quale considera anche l’approccio all’equilibrio termodinamico, risulta l’unica utilizzata per descrivere la metanazione di massivi quantitativi di anidride carbonica su catalizzatori a base di rutenio. Inoltre, Falbo et al. [9] hanno recentemente validato tale modello proponendo nuovi parametri cinetici per lavorare in condizioni di medie pressioni (fino a 6 atm).

Infine, equazioni cinetiche meccanicistiche, basate sull’approccio Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), sono state sviluppate sia su catalizzatori a base di nickel [3, 4] che a base di rutenio [11]. Queste si basano su diverse ipotesi sul meccanismo di reazione per la metanazione di CO₂, in quanto questo non è univocamente riconosciuto in letteratura. Infatti la natura del metallo, la tipologia di supporto, così come le condizioni operative, possono modificare il meccanismo di reazione preferenziale [12–15]. Per esempio, la spettroscopia infrarossa *in-situ* ha mostrato che il monossido di carbonio adsorbito sui siti metallici ha un ruolo chiave come intermedio di reazione [11, 16]. Alcuni autori credono che questo sia prodotto tramite la reazione di Reverse Water Gas Shift (RWGS), dove la CO₂ è prima adsorbita sulla superficie del supporto formando la specie bicarbonato, che viene successivamente trasformato in formiato all’interfaccia metallo-supporto [11, 17]. Come via alternativa, altri autori suggeriscono che la CO₂ è adsorbita in maniera dissociativa, con la conseguente formazione di CO e alcune specie spettatrici (formiati) [18, 19]. Infine, anche per quanto riguarda l’idrogenazione dell’intermedio CO, sono stati proposti diversi meccanismi, sia del tipo “H-assisted” [11], in cui l’idrogeno aiuta nella scissione del legame CO, sia del tipo senza assistenza da parte dell’idrogeno [20, 21].

1 Introduzione

Nell'ambito del PAR2017 l'attività è stata rivolta allo studio del processo di produzione di Synthetic Natural Gas (SNG) con reattori catalitici intensificati, ed in particolare alla sintesi e test di catalizzatori a base di rutenio. L'elevata attività di questi catalizzatori consente di ottenere conversioni dei COx quasi prossime all'equilibrio termodinamico. I catalizzatori a base di rutenio sono apparsi particolarmente adatti anche all'impiego in condizioni non-stazionarie, (come attestano le attività condotte in condizioni dinamiche sia a caldo che a freddo) come quelle tipiche dei processi Power To Gas, dove l'idrogeno viene prodotto per via elettrolitica, sfruttando il surplus di energia rinnovabile. Per consentire lo sviluppo della tecnologia e del processo in ambito Power To Gas, è necessario ulteriormente approfondire diversi aspetti che rivestono un ruolo chiave in fase di pre-industrializzazione della tecnologia oggetto di studio, inerenti al funzionamento di catalizzatori in condizioni di flessibilità di esercizio e in condizioni di alta pressione (superiore a 10 bar). Per l'esecuzione di studi modellistici, volti alla valutazione dell'applicabilità in ambito industriale della tecnologia, oggetto di studio e sviluppo nel prossimo Piano Triennale nella RdS, è necessario avvalersi di dati e informazioni rappresentativi del sistema modellato e modelli numerici.

La modellazione di un sistema catalitico operante in pressione richiede perciò la disponibilità di cinetiche ottenute in condizioni rappresentative, per cui si rende necessaria un'analisi della letteratura scientifica, in sintesi oggetto dell'attività qui proposta, per individuare ed acquisire dati e modelli indispensabili per la prosecuzione delle attività di ricerca.

2 Analisi di letteratura

Anche se la reazione di trasformazione di anidride carbonica e idrogeno a produrre metano ed acqua è nota fin dall'inizio del XX secolo, modelli cinetici applicabili in condizioni di interesse industriale sono ancora piuttosto scarsi nella letteratura scientifica, e prevalente relativi all'utilizzo di catalizzatori a base di nickel.

2.1 Cinetiche derivate su catalizzatori a base di Ni

In Tabella 2 sono riportati i principali modelli cinetici pubblicati derivati su catalizzatori a base di Nickel.

Tabella 2: i principali modelli cinetici pubblicati derivati su catalizzatori a base di Nickel

Equazione cinetica	T [°C]	P _{max} [ata]	Catalizzatore	Ref.
$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO_2} P_{H_2}^4}{(1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CO_2} P_{CO_2})^5}$	280 - 400	30	60% Ni/SiO ₂	[22]
$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5}}{\left(1 + K_1 \frac{P_{CO_2}^{0.5}}{P_{H_2}^{0.5}} + K_2 P_{CO_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_3 P_{CO_2}\right)^2}$	227 - 327	1.6	3 wt.% Ni/SiO ₂	[6]
$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO_2} P_{H_2}}{(1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CO_2} P_{CO_2})}$	275 - 320	17	58% Ni/SiO ₂	[23]
$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO_2}^{0.33} P_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_{H_2} P_{H_2}^{0.5} + K_{CO_2} P_{CO_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})^2}$	240 - 320	1	17 wt% Ni/La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	[24]
$r_1 = \frac{k_1 \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_{eq,1}} \right)}{P_{H_2}^{2.5} (DEN)^2}$ $r_2 = \frac{k_2 \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{eq,2}} \right)}{P_{H_2} (DEN)^2}$ $r_3 = \frac{k_3 \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO}}{K_{eq,3}} \right)}{P_{H_2}^{3.5} (DEN)^2}$ $DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	300 - 400	8	15 wt% Ni/MgAl ₂ O ₄	[7]
$r_{CH_4} = k P_{CO_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} \left(1 - \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{CO_2} P_{H_2}^4 K_{eq}} \right)$	250 - 310	9	NiAl(O) _x	[4]

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

I primi modelli cinetici per l'idrogenazione di CO₂ a CH₄ su catalizzatori a base di Ni sono stati pubblicati negli anni 50. Ad esempio, Dew et al. [22] studiarono la cinetica della reazione di Sabatier su catalizzatori a base di Ni in condizioni di alta pressione (30 bar), ma operando in un reattore differenziale, in cui cioè la conversione di CO₂ veniva mantenuta a livelli molto modesti.

Trent'anni più tardi Weatherbee and Bartholomew [6] hanno proposto il primo modello dettagliato sviluppato su un catalizzatore a base di Ni/SiO₂. La cinetica derivata si basava su un assorbimento dissociativo della CO₂ su siti Ni a dare monossido di carbonio adsorbito e la dissociazione di quest'ultimo veniva proposta come Rate Determining Step (RDS) del processo reattivo. Anche in questo caso le condizioni sperimentali a cui il modello è stato derivato sono condizioni altamente diluite, in cui la miscela reagente è coalimentata al catalizzatore insieme a grandi quantità di gas inerte. Questo, unito alla bassa pressione totale utilizzata negli esperimenti da loro condotti, porta a pressioni parziali di CO₂ e H₂ in ingresso al letto catalitico molto ridotte. Kai et al. [24] negli stessi anni svilupparono un modello cinetico più completo, utilizzando sia un reattore differenziale che un reattore integrale sfruttando un catalizzatore a base di nickel promosso con ossido di lantanio. Sebbene le alte conversioni raggiunte in regime integrale hanno permesso di tenere conto in fase di modellazione cinetica dell'effetto dei prodotti di reazione, lo studio è stato effettuato esclusivamente utilizzando dati a pressione atmosferica.

Questi studi erano basati su condizioni sperimentali lontane dalle reali condizioni di utilizzo del processo Power to Gas. Infatti, per raggiungere le stringenti specifiche necessarie all'immissione diretta del metano prodotto nella rete senza ulteriori step di purificazione o separazione si prevede di lavorare con conversioni di CO₂ praticamente complete, a una pressione compresa tra i 2 e i 15 bar [25].

Un ulteriore passo in avanti nella definizione di uno modello cinetico adatto ad un utilizzo in condizioni di interesse industriali è rappresentato dal modello proposto da Xu e Froment [7]. Contrariamente a tutti gli

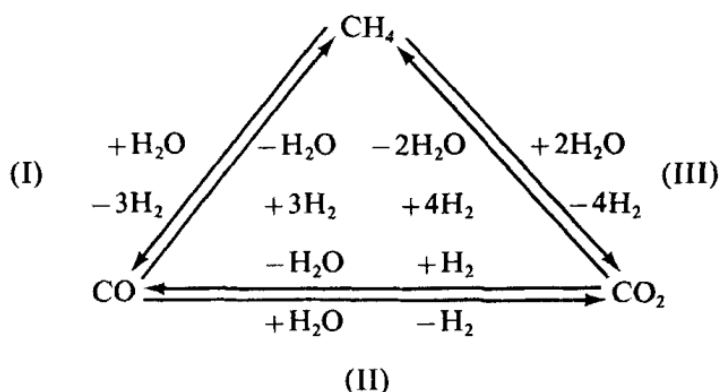


Figura 1

ring (I),

altri lavori riportati in letteratura che considerano solo la reazione di Sabatier, questo modello comprende tre reazioni: la metanazione di CO₂, lo *steam reforming* (reazione inversa rispetto alla metanazione di CO) e la Water Gas Shift (WGS) (Figura 1). Sebbene sviluppato e validato in condizioni di processo ottimali per lo *steam reforming* su un catalizzatore 15 wt% Ni/MgAl₂O₄, questo modello è stato anche utilizzato per

descrivere esperimenti relativi alla metanazione di CO_2 [10]. Le condizioni in cui è stato derivato infatti ($T = 300 - 400^\circ\text{C}$, $P = 3 - 8$ bar) sono vicine all'applicazione industriale prevista per la metanazione di CO_2 .

Il modello più completo presente in letteratura per catalizzatori a base di Nickel è stato sviluppato da Koschanyi et al. [4] e pubblicato nel 2016. Questo modello è stato derivato per un catalizzatore preparato per coprecipitazione di Ni e Al (contenente circa il 60% di Ni in peso) e in condizioni rilevanti per la metanazione di CO_2 a livello industriale: pressioni fino a 9 bar, limitata presenza di inerti nella miscela reagente, alte conversioni. Inoltre, per considerare correttamente l'influenza dei prodotti di reazione nel modello cinetico, questi sono stati coalimentati al catalizzatore insieme alla miscela reagente.

Nella referenza [4] sono stati sviluppati più tipologie di modelli cinetici (Figura 2a). Dapprima sono state sviluppate leggi cinetiche di tipo power law (comprendenti un termine legato alla costante di equilibrio della reazione) che hanno permesso una ottima descrizione dei dati sperimentali in condizioni differenziali di conversione. La principale problematica di queste cinetiche è stata riscontrata in condizioni vicine all'equilibrio termodinamico: le cinetiche power law derivate in questo lavoro infatti sovrastimano sistematicamente la velocità di formazione di metano in condizioni vicine all'equilibrio termodinamico. Un miglioramento rilevante in questo senso è stato ottenuto esplicitando nelle cinetiche power law l'effetto inibitorio sulla cinetica osservato durante le coalimentazioni di acqua. Questo accorgimento ha permesso di descrivere in modo più accurato, seppur non completamente soddisfacente, tutte le condizioni di processo investigate in [4].

Con l'obiettivo di derivare una cinetica valida in tutte le condizioni di processo, sono state sviluppate in [4] anche due cinetiche meccanicistiche sviluppate sotto le ipotesi del metodo LHHW. In entrambi i casi il meccanismo di reazione considerato parte da un assorbimento dissociativo della CO_2 che porta alla formazione di monossido adsorbito secondo quanto già proposto da Weatherbee and Bartholomew [6]. Il monossido così formato veniva poi dissociato previa interazione con idrogeno presente sulla superficie del catalizzatore (secondo la via *H-assisted*) arrivando così alla formazione di specie CH adsorbite; queste verranno infine idrogenate successivamente a dare metano. Un meccanismo di reazione analogo è stato precedentemente proposta da Kopyscinski et al. per descrivere la reazione di metanazione di CO [26].

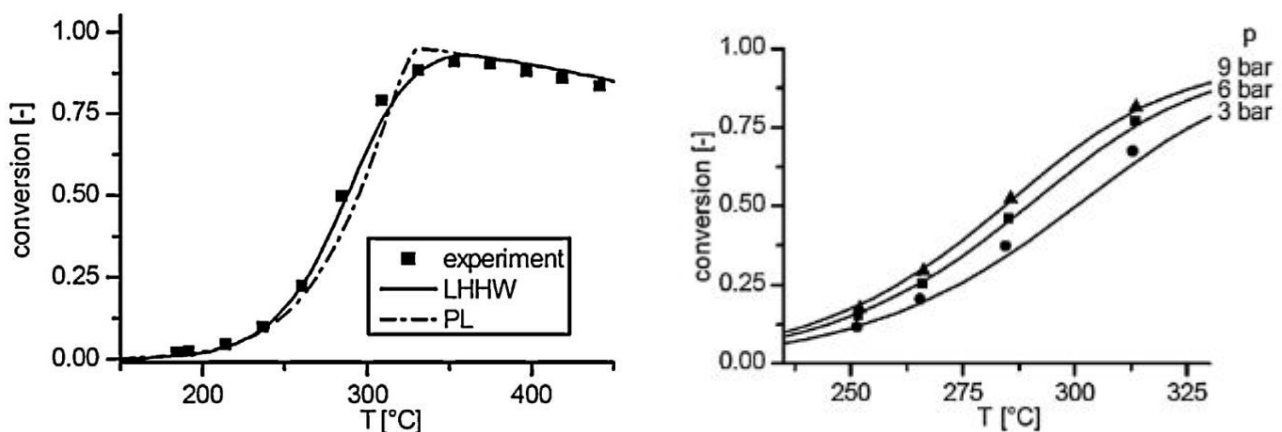


Figura 2 [4]: A) confronto tra leggi cinetiche: conversione di CO_2 in funzione della temperatura ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{Ar} = 4/1/5$, $P = 8$ bar, $Q = 150$ $\text{NI}/\text{h}/\text{g}_{\text{cat}}$) B) confronto tra dati sperimentali e simulazioni ottenute con il modello LHHW al variare di temperatura e pressione ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{Ar} = 4/1/5$, $Q = 120$ $\text{NI}/\text{h}/\text{g}_{\text{cat}}$)

La cinetica LHHW sviluppata da Koschanyi et al. [4] si è dimostrata più adatte alla descrizione della cinetica del processo. Confrontate con le cinetiche di tipo power law derivate nello stesso lavoro, le cinetiche LHHW hanno infatti presentato scostamenti nettamente minori rispetto ai dati sperimentali (Figura 2). Tuttavia,

questo effetto potrebbe essere dovuto semplicemente al numero nettamente maggiore di parametri cinetici adattivi utilizzati in questo caso rispetto alle leggi power law (8 vs. 4, rispettivamente).

2.2 Cinetiche derivate su catalizzatori a base di Ru

In Tabella 3 sono riportati i principali modelli cinetici pubblicati derivati su catalizzatori a base di Rutenio.

Tabella 3: i principali modelli cinetici empirici pubblicati derivati su catalizzatori a base di Rutenio.

Equazione cinetica	T [°C]	P _{max} [ata]	Catalizzatore	Ref.
$r_{CH_4} = k P_{H_2}^{0.39}$	220 - 300	1	3% Ru/Al ₂ O ₃	[27]
$r_{CH_4} = k P_{CO_2}^{0.1} P_{H_2}^{0.3-0.5}$	240 - 300	1	0.5 - 5% Ru/Al ₂ O ₃	[28]
$r_{CH_4} = k P_{CO_2}^{0.34} P_{H_2}^{0.88} P_{CH_4}^{-0.11} P_{H_2O}^{-0.23}$	200 - 245	1	10% Ru/Al ₂ O ₃	[29]
$r_{CH_4} = k \left\{ [P_{CO_2}]^n [P_{H_2}]^{4n} - \frac{[P_{CH_4}]^n [P_{H_2O}]^{2n}}{[K_{eq}]^n} \right\}$	200 - 445	1	0.5% Ru/Al ₂ O ₃	[8, 30]
$r_{CH_4} = \frac{k}{1 + 0.91 P_{H_2O}} \left\{ [P_{CO_2}]^n [P_{H_2}]^{4n} - \frac{[P_{CH_4}]^n [P_{H_2O}]^{2n}}{[K_{eq}]^n} \right\}$	250 - 410	7	0.5% Ru/Al ₂ O ₃	[9]

Mentre per i catalizzatori a base di nickel la cinetica della reazione di Sabatier è stata studiata nel dettaglio sia utilizzando approcci empirici che meccanicistici di tipo LHHW, per i catalizzatori a base di rutenio le cinetiche riportate in letteratura sono esclusivamente di tipo empirico (Tabella 3). Unica eccezione è rappresentata dal modello LHHW proposto da Wang et al. [28]. Inoltre, la quasi totalità dei modelli cinetici disponibili è stata derivata utilizzando esclusivamente dati ottenuti a pressione atmosferica e utilizzando reattori differenziali, in cui la conversione di CO₂ è stata limitata al 10%, oppure lavorando con correnti gassose molto diluite. La maggior parte delle equazioni cinetiche riportate in letteratura è di tipo power law. Modelli cinetici di questo tipo non sono in grado di descrivere l'approccio del sistema all'equilibrio. Tali modelli mostrano che la velocità di reazione ha una maggiore dipendenza dalla pressione parziale di H₂ (ordini di reazione nell'intervallo 0.3-2.5) rispetto a quella dalla pressione parziale di CO₂ (ordine di reazione nell'intervallo 0-1) [9]. Sfortunatamente, nessuna informazione rilevante può essere derivata da questi modelli in condizioni di processo di interesse industriale per l'applicazione "Power-to-Gas" (e.g. alta conversione e flussi concentrati di reagenti).

Unica eccezione riportata in letteratura è la legge cinetica proposta da Lunde e Kester [8], in quanto potenzialmente in grado di descrivere l'attività catalitica per conversioni di CO₂ sia differenziali che in fase di approccio all'equilibrio termodinamico. Anche se il modello proposto in [8] è stato fittato dagli autori utilizzando dati raccolti in condizioni differenziali, la stessa legge cinetica è stata utilizzata da altri autori per simulare dati sperimentali raccolti in un più ampio spettro di conversioni di CO₂ [31, 32].

Il modello originale di Lunde e Kester presentato in [8] è stato sviluppato a pressione atmosferica. Più recentemente questo è stato validato da Kiewidt e Thoming [33] utilizzando dati sperimentali ottenuti a pressioni comprese tra 1 e 20 bar su un catalizzatore contenente il 5% in peso di rutenio supportato su zirconia [34]. Tuttavia, i dati sperimentali utilizzati per la validazione del modello approssimano l'equilibrio termodinamico.

Le performance di un catalizzatore commerciale 0.5% Ru/Al₂O₃ sono state studiate per la prima volta in un ampio spettro di condizioni sperimentali di interesse per l'applicazione Power to gas da Falbo et al. [9]. In questo caso sono stati utilizzati dati cinematicamente rilevanti, raccolti in pressione nel range 1 – 6 atm e sufficientemente distanti dalle condizioni di equilibrio termodinamico. Questi dati in pressione (unitamente agli altri dati contenuti nel dataset sperimentale e ottenuti al variare di temperatura, velocità spaziale, pressione parziale di inerti, e pressione parziale di acqua) sono stati fittati adeguatamente dalla cinetica di Lunde e Kester [8]. Tuttavia, è stato necessario derivare un nuovo set di parametri cinetici per descrivere correttamente il comportamento del catalizzatore sia operando in reattori differenziali sia ad alte conversioni limitate dall'equilibrio termodinamico. Nello stesso lavoro [9], una nuova equazione cinetica è stata ottenuta modificando l'espressione della velocità di reazione proposta da Lunde e Kester in [8], esplicitando la dipendenza negativa dalla pressione parziale di acqua, seguendo l'approccio proposto per catalizzatori a base di nickel da Koschanyi et al. [4]. L'equazione cinetica così sviluppata (Figura 3, linea nera) ha permesso di migliorare ulteriormente la capacità del modello di simulare le performance del catalizzatore in un ampio range di condizioni di processo rilevanti per l'applicazione industriale del processo di metanazione della CO₂.

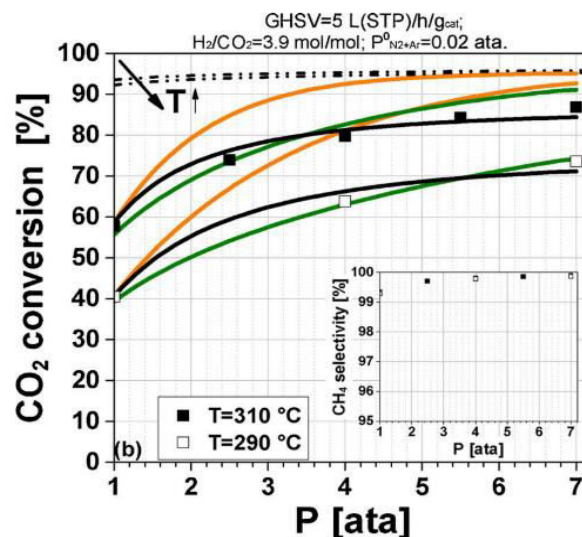


Figura 3 [9]: Confronto tra dati sperimentali (punti) e simulazione del modello (linee)

3 Riferimenti bibliografici

1. Rönsch S, Schneider J, Matthischke S, et al (2016) Review on methanation - From fundamentals to current projects. *Fuel* 166:276–296 . doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.111
2. Barbarossa V, Bassano C, Deiana P, Vanga G (2013) CO₂ Conversion to CH₄. In: de Falco M, Iaquaniello G, Centi G (eds) CO₂: A valuable source of carbon. Springer-Verlga, pp 123–145
3. Yang Lim J, McGregor J, Sederman AJ, Dennis JS (2016) Kinetic studies of CO₂ methanation over a Ni/γ-Al₂O₃ catalyst using a batch reactor. *Chem Eng Sci* 141:28–45 . doi: 10.1016/j.ces.2015.10.026
4. Koschany F, Schlereth D, Hinrichsen O (2016) On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)_x. *Appl Catal B Environ* 181:504–516 . doi: 10.1016/j.apcatb.2015.07.026
5. Vannice MA (1976) The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen. *Catal Rev* 14:153–191 . doi: 10.1080/03602457608073410
6. Weatherbee GD, Bartholomew CH (1982) Hydrogenation of CO₂ on Group VIII Metals II. Kinetics and Mechanism of CO₂ hydrogenation on Nickel. *J Catal* 77:460–472
7. Xu JG, Froment GF (1989) Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift .1. Intrinsic Kinetics. *AIChE J* 35:88–96 . doi: 10.1002/aic.690350109
8. Lunde PJ, Kester FL (1973) Rates of methane formation from carbon dioxide and hydrogen over a ruthenium catalyst. *J Catal* 30:423–429 . doi: 10.1016/0021-9517(73)90159-0
9. Falbo L, Martinelli M, Visconti CG, et al (2018) Kinetics of CO₂ methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications. *Appl Catal B Environ* 225:354–363 . doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.066
10. Schlereth D, Hinrichsen O (2014) A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO₂. *Chem Eng Res Des* 92:702–712 . doi: 10.1016/j.cherd.2013.11.014
11. Wang X, Hong Y, Shi H, Szanyi J (2016) Kinetic modeling and transient DRIFTS-MS studies of CO₂ methanation over Ru/Al₂O₃ catalysts. *J Catal* 343:185–195 . doi: 10.1016/j.jcat.2016.02.001
12. Wang W, Gong J (2011) Methanation of carbon dioxide: An overview. *Front Chem Eng China* 5:2–10 . doi: 10.1007/s11705-010-0528-3
13. Mills GA, Steffgen FW (1974) Catalytic Methanation. *Catal Rev Sci Eng* 8:159–210 . doi: 10.1080/01614947408071860
14. Miao B, Ma SSK, Wang X, et al (2016) Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation. *Catal Sci Technol* 6:4048–4058 . doi: 10.1039/C6CY00478D
15. Gao J, Liu Q, Gu F, et al (2015) Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. *RSC Adv* 5:22759–22776 . doi: 10.1039/C4RA16114A
16. Marwood M, Doepper R, Prairie M, Renken A (1994) Transient Drift Spectroscopy for the Determination of the Surface-Reaction Kinetics of CO₂ Methanation. *Chem Eng Sci* 49:4801–4809 . doi: 10.1016/S0009-2509(05)80060-0
17. Marwood M, Doepper R, Renken A (1997) In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO₂. *Appl Catal A Gen* 151:223–246 . doi: 10.1016/S0926-860X(96)00267-0
18. Falconer JL, Zağli E (1980) Adsorption and methanation of carbon dioxide on a nickel/silica catalyst. *J Catal* 62:280–285 . doi: 10.1016/0021-9517(80)90456-X
19. Eckle S, Anfang HG, Behm RJ (2011) Reaction Intermediates and Side Products in the Methanation of CO and CO₂ over Supported Ru Catalysts in H₂-Rich Reformate Gases. *J Phys Chem C* 115:1361–1367 . doi: 10.1021/jp108106t
20. Traa Y, Weitkamp J (1999) Kinetics of the Methanation of Carbon Dioxide over Ruthenium on Titania. *Chem Eng Technol* 21:291–293
21. McCarty JG, Wise H (1979) Hydrogenation of Surface Carbon on Alumina-Supported Nickel. *J Catal* 57:406–416 . doi: 10.1016/0021-9517(79)90007-1
22. Dew JN, White RR, Slipevich CM (1955) Hydrogenation of Carbon Dioxide on Nickel-Kieselguhr Catalyst. *Ind Eng Chem* 47:140–146 . doi: 10.1021/ie50541a044
23. Chiang JH, Hopper JR (1983) Kinetics of the Hydrogenation of Carbon Dioxide over Supported Nickel. *Ind Eng Chem Prod Res Dev* 22:225–228 . doi: 10.1021/i300010a011
24. Kai T, Takahashi T, Furusaki S (1988) Kinetics of the methanation of carbon dioxide over a supported Ni-La₂O₃ catalyst. *Can J Chem Eng* 66:343–347 . doi: 10.1002/cjce.5450660226

25. Rieke S, Zuberbuhler U (2014) Converting hydrocarbon compound, preferably methane containing starting gas in carbon containing solid and hydrogen containing residual gas, comprises methanizing carbon dioxide and hydrogen-containing reactant gas to product gas
26. Kopyscinski J, Schildhauer TJ, Vogel F, et al (2010) Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation. *J Catal* 271:262–279 . doi: 10.1016/j.jcat.2010.02.008
27. Garbarino G, Bellotti D, Riani P, et al (2015) Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability. *Int J Hydrogen Energy* 40:9171–9182 . doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.059
28. Wang X, Hong Y, Shi H, Szanyi J (2016) Kinetic modeling and transient DRIFTS–MS studies of CO₂ methanation over Ru/Al₂O₃ catalysts. *J Catal* 343:185–195 . doi: 10.1016/j.jcat.2016.02.001
29. Duyar MS, Ramachandran A, Wang C, Farrauto RJ (2015) Kinetics of CO₂ methanation over Ru/γ-Al₂O₃ and implications for renewable energy storage applications. *J CO₂ Util* 12:27–33 . doi: 10.1016/j.jcou.2015.10.003
30. Lunde PJ, Kester FL (1974) Carbon Dioxide Methanation on a Ruthenium Catalyst. *Ind Eng Chem Process Des Dev* 13:27–33 . doi: 10.1021/i260049a005
31. Ohya H, Fun J, Kawamura H, et al (1997) Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis. *J Memb Sci* 131:237–247 . doi: 10.1016/S0376-7388(97)00055-0
32. Brooks KP, Hu J, Zhu H, Kee RJ (2007) Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. *Chem Eng Sci* 62:1161–1170 . doi: 10.1016/j.ces.2006.11.020
33. Kiewidt L, Thöming J (2015) Predicting optimal temperature profiles in single-stage fixed-bed reactors for CO₂-methanation. *Chem Eng Sci* 132:59–71 . doi: 10.1016/j.ces.2015.03.068
34. Schoder M, Armbruster U, Martin A (2013) Heterogen katalysierte Hydrierung von Kohlendioxid zu Methan unter erhöhten Drucken. *Chemie-Ingenieur-Technik* 85:344–352 . doi: 10.1002/cite.201200112