



Ricerca di Sistema elettrico

Catalizzatori a base di cobalto e nichel per
processi di reforming alimentati mediante
induzione magnetica: preparazione e
caratterizzazione funzionale

F. Varsano, M. Bellusci, C. Alvani, A. La Barbera, F. Padella, M. Pettimalli

CATALIZZATORI A BASE DI COBALTO E NICHEL PER PROCESSI DI REFORMING ALIMENTATI MEDIANTE
INDUZIONE MAGNETICA: PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE FUNZIONALE

F. Varsano, M. Bellusci, C. Alvani, A. La Barbera, F. Padella, M. Pentimalli (ENEA)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Efficienza energetica e risparmio di energia negli usi finali elettrici e interazioni con altri vettori

Progetto: Processi e macchinari industriali

Obiettivo: Studio di catalizzatori magnetici a elevata attività con finalità di efficientamento energetico dei processi produttivi nell'industria chimica

Responsabile del Progetto Ilaria Bertini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 IL PROCESSO DI DRY REFORMING DI METANO.....	6
2.2 SETUP STRUMENTALE	7
2.3 SVILUPPO DI CATALIZZATORI PER LA CATALISI MAGNETICA	11
2.3.1 <i>Catalizzatore commerciale</i>	12
2.3.2 <i>Sviluppo di un catalizzatore bimetallico a base commerciale.</i>	15
2.3.3 <i>Materiali catalitici in lega metallica</i>	19
2.3.4 <i>Catalizzatori sotto forma di nanoparticelle ottenute mediante tecniche di sintesi per via umida</i>	26
3 CONCLUSIONI	27
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	28

Sommario

L'attività svolta ha analizzato le potenzialità dell'utilizzo di materiali magnetici a base di cobalto e nichel in processi chimici catalitici operanti a elevata temperatura ($T > 750^\circ\text{C}$) alimentati mediante induzione magnetica. I materiali magnetici, quando sono immersi in un campo elettromagnetico alternato, dissipano energia generando calore. Tale energia è stata sfruttata per alimentare il processo di *dry reforming* all'interno di un reattore a induzione a letto fisso realizzato allo scopo.

L'idea di migliorare l'efficienza energetica dei processi chimici catalitici generando, mediante induzione, il calore proprio dove è necessario (ossia direttamente sulla superficie del catalizzatore) richiede lo sviluppo di materiali che mostrino nel medesimo tempo un'adeguata efficienza di riscaldamento quando immersi in un campo magnetico alternato e buone proprietà catalitiche per il processo chimico di interesse. Per soddisfare questa necessità, sono stati sintetizzati e caratterizzati nelle loro funzionalità due classi di materiali: (i) Catalizzatori bimetallici a base di Co e Ni e (ii) Leghe CoNi. Di tali sistemi catalitici, i primi sono stati preparati utilizzando materiali commerciali, con l'obiettivo prioritario di valutare la possibilità di un rapido trasferimento dell'attività sperimentale al contesto industriale. I secondi sono stati sviluppati in proprio per ottimizzare le proprietà dei materiali rispetto all'applicazione innovativa.

Il catalizzatore commerciale a base di nichel comunemente utilizzato nei processi di *reforming* non ha dimostrato attività catalitica quando scaldato per induzione. E' stato quindi miscelato con cobalto a formare un catalizzatore bi metallico in cui il nichel svolge il ruolo di attivatore chimico ed il cobalto fornisce il calore di processo. Tali miscele hanno prodotto dei valori di conversione del metano pari, al massimo, al 40%, valore dimostrativo della fattibilità tecnologica della metodologia tuttavia giudicato insufficiente in chiave di efficientamento del processo. In prima analisi, i risultati di conversione sembrano legati alle temperature massime ottenibili e quindi alla quantità di cobalto introdotta in miscela.

Il catalizzatore sviluppato in proprio è una lega di composizione $\text{Ni}_{60}\text{Co}_{40}$ che, comminutata in forma di polveri microcristalline nanostrutturate, ha fornito ottimi risultati sia come agente riscaldante che in termini di conversione chimica. Tali polveri consolidate in forma di disco mostrano valori di conversione del metano e resa in idrogeno pari al 90%, in condizioni di efficienza energetica dell'induttore utilizzato in questa sperimentazione. Test di stabilità preliminari mostrano una produzione di idrogeno e monossido di carbonio invariata nel tempo, indice di una buona resistenza alla deposizione di carbone. Questi risultati costituiscono la base sulla quale operare un processo di ottimizzazione in termini di composizione (rapporto Ni/Co), morfologia, quantità di catalizzatore, e dimensionamento dell'induttore per il processo selezionato.

Per la prima volta è stata dimostrata la possibilità di alimentare energeticamente una reazione fortemente endotermica quale il *dry reforming* del metano mediante induzione magnetica

1 Introduzione

L'attività svolta ha analizzato le potenzialità dell'utilizzo di materiali magnetici quali sostitutivi dei catalizzatori tradizionali nei processi chimici catalitici al fine di ridurre il consumo di energia nel contesto chimico industriale.

L'impiego di materiali magnetici ai fini dell'efficientamento energetico dei processi chimici è stato valutato, in uno studio svolto nella passata annualità [1], in tre possibili linee di intervento, specificamente: (i) come catalizzatore o relativo supporto per facilitarne il recupero nello stadio separativo, (ii) all'interno di reattori fluidizzati e (iii) come generatori di calore di processo mediante induzione. Tra queste, l'utilizzo di materiali magnetici come generatori di calore di processo mediante induzione magnetica (processo detto di catalisi fredda) appare la linea di ricerca a maggior vantaggio prospettico essendo in grado di cambiare le modalità stesse in cui avviene il trasferimento di calore nei processi chimici catalizzati. Infatti, la capacità dell'induzione a radiofrequenza di trasferire l'energia direttamente al materiale da scaldare (letto catalitico) grazie all'assorbimento selettivo di energia da parte di materiali magnetici selezionati permette di lasciare il *bulk* del gas, o del liquido, relativamente freddo paragonato alla temperatura della superficie del catalizzatore. Con la generazione istantanea di calore localizzata direttamente sul sito chimicamente attivo, è fornita solo l'energia necessaria per indurre la reazione catalitica, eliminando dissipazione di calore e sprechi di materia ed energia con notevoli vantaggi in termini di efficientamento dei processi produttivi.

Al fine di individuare i processi chimici industriali sui quali valutare i possibili risparmi energetici a seguito dell'applicazione della catalisi magnetica, è stata condotta un'analisi dello stato dei consumi attuali di energia del settore chimico ed è emerso che il settore della chimica di base che si occupa della trasformazione delle materie prime in molecole e prodotti per la chimica specialistica e per l'industria manifatturiera, è quello più energivoro. Considerando il peso della chimica di base e delle fibre nel contesto produttivo italiano, l'energivoricità dei processi e le specifiche competenze del gruppo di ricerca impegnato in questo studio sono stati individuati alcuni processi ad alta temperatura e/o classi di reazioni a bassa temperatura di sicuro interesse per l'implementazione di una successiva attività di indagine sperimentale. Tra questi il *reforming* del metano, che essendo lo stadio energivoro di numerosi processi che utilizzano idrogeno come materia prima (produzione di metanolo, ammoniaca e idrocarburi), è sicuramente uno dei processi sui quali la catalisi magnetica può incidere in termini di efficientamento energetico. Un'efficiente conversione del metano a idrogeno richiede temperature operative superiori a 700°C (la reazione è spontanea) ma generalmente si utilizza un intervallo tra 800 e 950°C. L'applicazione della catalisi magnetica ad induzione nei processi di *reforming* potrebbe abbassare significativamente le temperature di processo con notevoli guadagni in termini dei costi associati ai *reformer*, alla formazione irreversibile di carbonio nel reattore e al consumo energetico. In collaborazione con il Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze è stata elaborata una piattaforma tecnico-scientifica per l'ideazione, l'acquisizione e lo sviluppo di materiali magnetici da utilizzare quali catalizzatori innovativi per l'efficientamento energetico di processi di *reforming*. Infatti, una criticità riguardante l'applicazione dell'induzione magnetica a processi di *reforming* è la bassa temperatura di Curie ($T_c = 358^\circ\text{C}$) del catalizzatore commerciale utilizzato per il processo, ossia nickel supportato allumina, che difficilmente potrà essere usato tal quale. Per ottenere temperature superiori, è necessario sviluppare un nuovo catalizzatore con adeguata temperatura di Curie. Sulla base della piattaforma fornita dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze, sono stati sviluppati materiali a base di Ni e Co, anche supportati su substrati tipici della catalisi eterogenea ad alta temperatura, nei quali si vuole sfruttare il Ni come elemento cataliticamente attivo e il cobalto come elemento riscaldante. Sono stati realizzati sia materiali catalizzatori bimetallici sia leghe. In quest'ultimo caso la lega assume entrambe le funzioni (catalisi e agente riscaldante) in una prospettiva di efficienza.

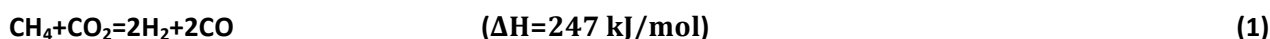
I materiali sviluppati sono stati validati mediante test funzionali di reattività all'interno di un reattore TPD/TPR (*temperature programmed desorption/reaction*) modificato per scaldare il catalizzatore mediante un forno a induzione. Sulla base dei risultati ottenuti e delle criticità evidenziate, è stato ideato un reattore

scala banco che sarà implementato nella successiva annualità e sarà utilizzato sui processi selezionati per valutazioni di resa comparata e di consumo energetico rispetto alle metodologie tradizionali.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

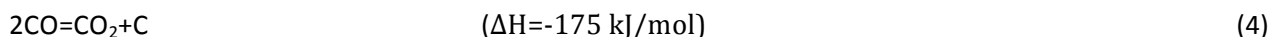
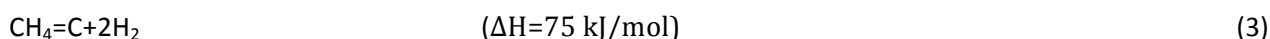
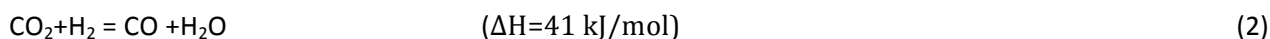
2.1 Il processo di dry reforming di metano

Il *dry reforming* del metano è un processo molto importante sia dal punto di vista scientifico che industriale. La reazione consuma CO₂ e produce gas di sintesi mediante la seguente reazione:



Il gas di sintesi può essere usato per produrre un ampio *range* di prodotti quali alcani e prodotti ossigenati per mezzo della sintesi Fischer-Tropsch. Il processo, noto già dal 1928, ha suscitato negli ultimi anni rinnovato interesse, principalmente per motivi ambientali legati all'attenuazione della CO₂ [2, 3].

I maggiori svantaggi associati a questo processo sono le reazioni secondarie, quali, tra le più importanti, la *reverse water gas shift* (2), la reazione di *cracking* del metano (3) e la reazione di *Boudouard* (4).



Queste reazioni influenzano la selettività del processo. Inoltre le reazioni (3) e (4) comportano formazione di carbonio con conseguenti problemi di deattivazione dei catalizzatori. Pertanto per avere buone conversioni a livello industriale, è necessario l'uso di catalizzatori ad elevate attività, selettività e stabilità alla deposizione di carbonio.

Allo scopo di stimare le quantità molari delle specie attese all'equilibrio in funzione della temperatura, è stata effettuata la simulazione termodinamica mostrata in Figura 1. Il calcolo è stato eseguito utilizzando gli algoritmi di minimizzazione dell'energia libera di Gibbs e la banca dati termodinamica del software HSC [4] tenendo conto degli equilibri multipli e considerando una alimentazione equimolare di anidride carbonica e metano (5moli ciascuno, per un totale di 10moli).

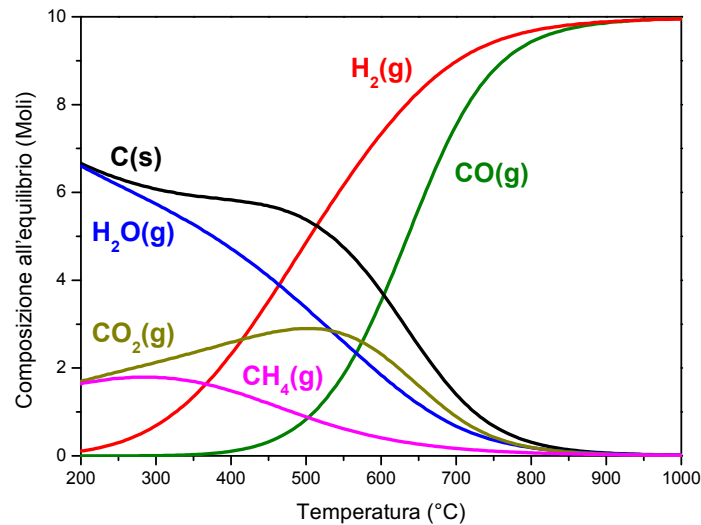


Figura 1. Composizione attesa all'equilibrio ad 1atm in funzione della temperatura. Il grafico è stato creato utilizzando gli algoritmi di minimizzazione dell'energia libera di Gibbs di HSC Chemistry 6.1 considerando un'alimentazione equimolare di CH_4 (5mol) e CO_2 (5mol).

La reazione (1) è molto endotermica e, com'è possibile osservare nel grafico, per la conversione completa di metano e anidride carbonica in idrogeno e monossido di carbonio sono necessarie temperature $>900^\circ\text{C}$. In ambito produttivo in genere si preferisce operare in un intervallo di temperature più basse sia per contenere i costi energetici che per motivi di sicurezza e questo invariabilmente si ripercuote sulla selettività della reazione e l'avvelenamento del catalizzatore a causa dei depositi carboniosi.

Ad oggi, ad impedire lo scale-up industriale del processo è la deattivazione del catalizzatore [5] principalmente dovuta a deposizione di carbone e in misura minore a processi di *sintering* e formazione di ossidi. Come visto, la formazione di carbone è frutto delle reazioni "parassite" riportate in (3) e (4), favorite dalle più basse temperature.

Oltre che dai metalli nobili [6] (molto resistenti alla deposizione di carbone ma troppo costosi per un loro effettivo utilizzo in processi industriali) il processo di *dry reforming* è ben catalizzato dal cobalto e dal nichel [7, 8, 9] supportati su silice o allumina eventualmente in presenza di additivi (*promoter*). In particolare è stato riportato che la combinazione cobalto e nichel in un catalizzatore bimetallico riduce la deposizione di carbonio in vari processi quali la metanazione del CO, l'ossidazione parziale del metano, lo *steam* e il *dry reforming* mostrando una performance superiore ai rispettivi catalizzatori monometallici.

2.2 Setup strumentale

Le prove di reattività dei catalizzatori acquisiti e sintetizzati sono state effettuate all'interno di un reattore di quarzo a letto fisso in forma di tubo a U (vedi Figura 2). Il catalizzatore, quando in forma di granuli, è adagiato su di un fritto, anch'esso in quarzo, posizionato nel ramo del reattore avente diametro interno di 1cm. Il medesimo reattore è stato utilizzato sia per gli esperimenti in forno sia per gli esperimenti in induzione al fine di favorire un confronto il più possibile accurato tra le due metodologie di riscaldamento.

La riduzione dei catalizzatori prima del loro utilizzo e lo studio del processo reattivo (reazione tra metano ed anidride carbonica) sono state effettuate all'interno di un TPR (*Temperature Programmed Reaction*) Micromeritics-Autochem 2920.

Il riscaldamento convenzionale avviene all'interno del forno in dotazione allo strumento. Per riscaldare i catalizzatori mediante induzione magnetica lo strumento è stato modificato smontando il forno e sostituendo alcune componenti interne in metallo con componenti in teflon appositamente costruite allo scopo. Per riscaldare i campioni mediante induzione è stato utilizzato il forno AMBRELL EasyHeat 2.4. Questo è ideato in modo da avere l'unità di lavoro (spira induttrice) separata dall'alimentatore. In questo modo è stato possibile collocare la spira intorno al reattore all'interno della TPR, come è possibile vedere in Figura 2. Il *set-up* sperimentale comprende in questo caso anche un pirometro ottico a infrarossi con intervallo di misura 150°C-1000°C (IRTech Radiamatic IR20CF2150) per la lettura delle temperature raggiunte sulla superficie del campione riscaldato.

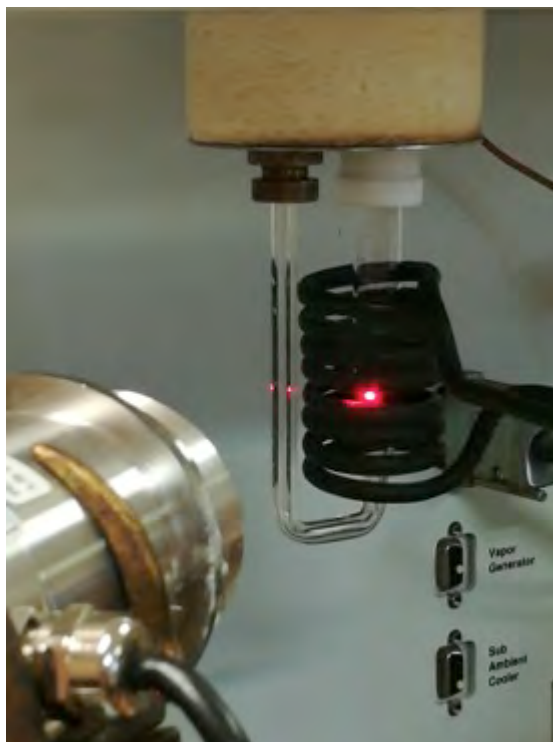


Figura 2. Immagine dell'induttore (diametro= 2.5cm altezza=4.5cm) che circonda il ramo del reattore in quarzo all'interno del quale è inserito il catalizzatore. Un pirometro permette una stima della temperatura raggiunta dal catalizzatore.

In Figura 2 è possibile vedere l'induttore collocato concentricamente intorno al reattore in quarzo all'interno del quale è posto il letto fisso di catalizzatore. Il pirometro è focalizzato sulla superficie del campione mediante un puntatore laser. Il flusso di gas entra nel reattore dal ramo destro del tubo, dove è visibile anche un componente dello strumento TPR realizzato in teflon appositamente per effettuare queste misure.

Dal punto di vista della limitazione dei costi è importante che la generazione di calore sia indotta in condizioni di campo magnetico e frequenze moderate. L'induttore utilizzato in questa sperimentazione è costituito da otto spire per un'altezza di 4.5 cm e lavora ad una frequenza di 190KHz. In Figura 3 è riportata la risposta caratteristica della spira. La potenza necessaria alla generazione del campo magnetico sarà considerata "conveniente" (e quindi utile ai fini dello sviluppo di un sistema ad elevata efficienza energetica) nel tratto lineare della curva, ossia quando il consumo di potenza varia linearmente con l'ampiezza del campo magnetico generato.

La definizione di un apparato sperimentale efficiente energeticamente non può essere fatta a priori giacché l'efficacia del trasferimento di energia è imprescindibile dalle caratteristiche del materiale utilizzato, ossia di come esso interagisce con il campo magnetico generato dall'induttore. Durante questa sperimentazione

abbiamo sviluppato materiali molto performanti ed altri meno, è comunque da tenere in mente che nel bilancio finale bisognerà mirare ad un'ottimizzazione complessiva del sistema materiale/induttore.

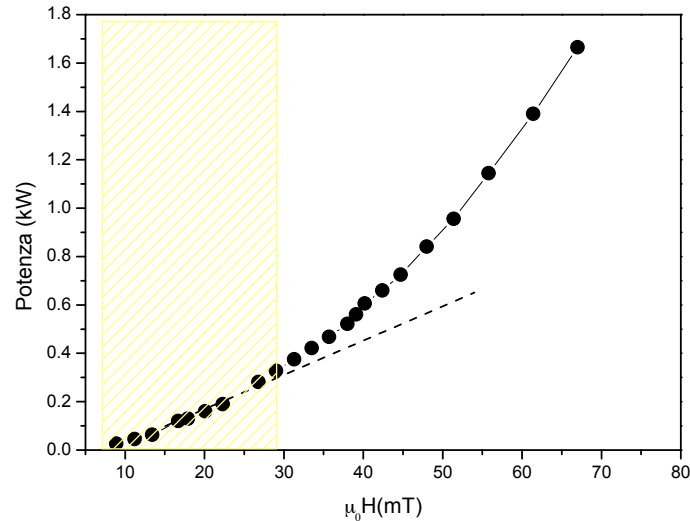


Figura 3. Caratterizzazione dell'induttore utilizzato in questa campagna sperimentale (mostrato nella figura precedente). In figura è evidenziato il range di utilizzo efficiente della spira, ossia l'intervallo in cui la relazione fra ampiezza di campo magnetico generato e potenza consumata per la generazione è lineare.

I gas in uscita dal reattore sono analizzati utilizzando un micro Gas Cromatografo Agilent GC490 a doppio canale impostando un tempo di campionamento di 20s. I due canali sono indipendenti. Il canale 1, alimentato da Ar come gas di trasporto, è equipaggiato con colonna a setacci molecolari MS5A 10m per la separazione e determinazione di H₂, CH₄ e CO. Il canale 2, alimentato con He quale gas di trasporto, è equipaggiato con colonna Poraplot U 10m per la determinazione della CO₂. In tabella 1 sono riassunte le caratteristiche del metodo utilizzato in questa sperimentazione.

Tabella 1. Parametri di lavoro utilizzati per i due canali del gas cromatografo.

	Canale 1	Canale 2
Colonna	MS5A	PoraplotU
Gas di trasporto	Ar	He
T colonna (°C)	100	60
T iniettore (°C)	45	45
Pressione	100kPa	100kPa
Tempo di iniezione	100ms	100ms
Tempo di analisi	180s	120s

In Figura 4 è illustrato un esempio di cromatogramma. Com'è possibile osservare, i gas da monitorare sono ben separati. La misura dell'area dei picchi fornisce, a valle di una calibrazione dello strumento nelle condizioni specifiche di utilizzo, la percentuale in volume del gas. Per determinare le quantità effettive dei gas presenti in miscela è stato misurato il flusso in uscita dal reattore mediante un flussimetro a bolla. Il picco doppio osservabile dopo 30s nel grafico che si riferisce al canale 2 (non identificato) è relativo a H₂, CO e Ar non separati e subito a seguire CH₄. Quest'ultimo però è stato valutato misurandone l'area corrispondente nel canale 1 dove è ben separato dagli altri gas.

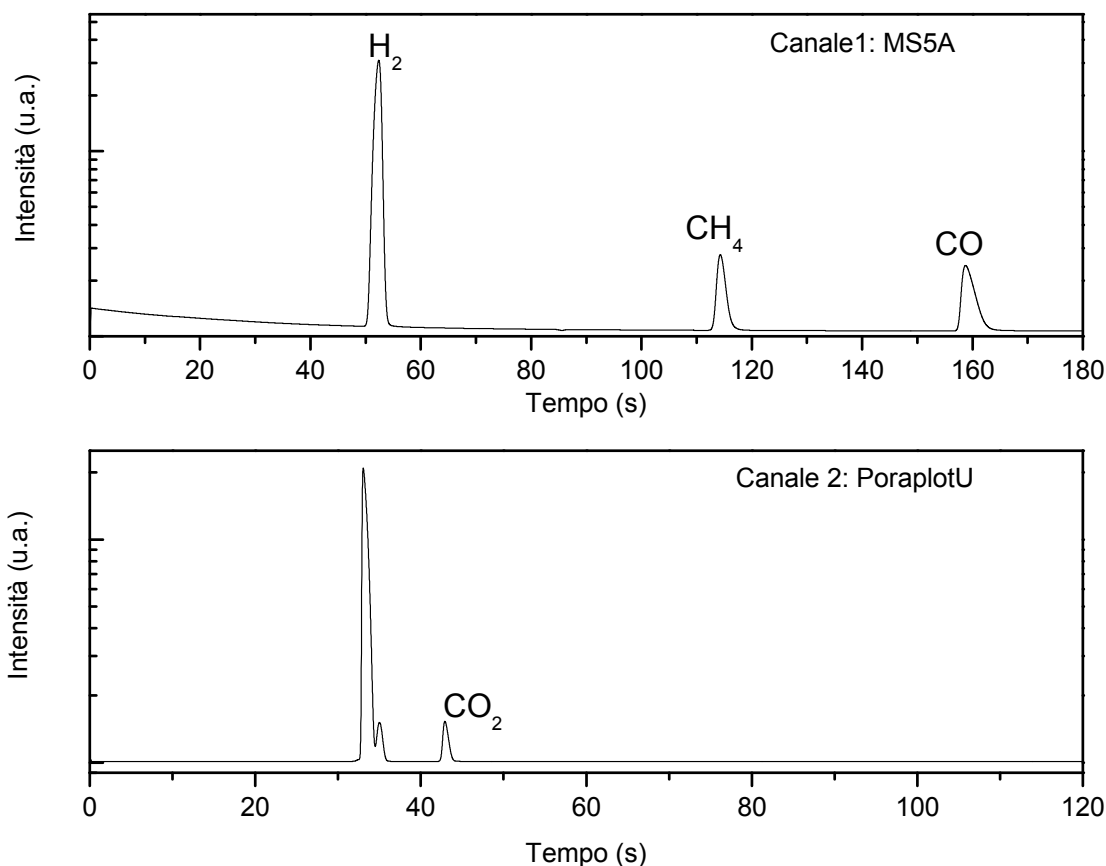


Figura 4. Esempio di cromatogramma ottenuto in analisi. La scala dell'asse y è stata riportata in forma logaritmica per ben evidenziare i gas che mostrano un segnale più basso. Dal valore dell'area, previa calibrazione, si ottiene la frazione volumetrica dei gas presenti in miscela.

I test funzionali dei catalizzatori sono stati eseguiti sfruttando il sistema di gestione dei gas e il reattore in quarzo della TPD/TPR. Inizialmente il letto catalitico è riscaldato in atmosfera inerte (flusso di argon 50ml/min) sia negli esperimenti in cui il riscaldamento avviene in forno (velocità programmata 10°C/min), sia quando il riscaldamento avviene mediante induzione (~200°C/min, dipende dai materiali). Una volta raggiunta la temperatura desiderata, il reattore è alimentato con un flusso di metano e anidride carbonica in rapporto 1:1, quando non specificato una miscela Ar-metano al 10% (50ml/min) e anidride carbonica (5ml/min). Sempre mantenendo il rapporto 1:1 fra metano e anidride carbonica l'alimentazione dei gas è stata variata per esplorare l'effetto della velocità spaziale sulla conversione dei reagenti. Al termine del

processo il catalizzatore è raffreddato in gas inerte e in seguito sottoposto a test chimico-fisici per valutarne lo stato.

La conversione del metano X_{CH_4} è stata calcolata mediante la seguente relazione:

$$X_{CH_4} = \frac{[CH_4]_{in} - [CH_4]_{out}}{[CH_4]_{in}} \times 100 \quad (5)$$

dove $[CH_4]_{in}$ e $[CH_4]_{out}$ sono le portate volumetriche dei gas in entrata ed in uscita dal reattore. In modo analogo è stata calcolata la conversione dell'anidride carbonica. Le rese dei prodotti (Y_{H_2} , Y_{CO}) sono state calcolate considerando come input le portate volumetriche dei reagenti e tenendo conto della stechiometria della reazione. L'eventuale formazione di carbone è stata valutata mediante un bilancio di massa tra i gas in entrata e in uscita.

In Figura 5 sono riportati i valori attesi per la conversione (X) e la resa (Y) termodinamiche per le specie gassose in funzione della temperatura, calcolati utilizzando i dati riportati in Figura 1. Questi valori sono stati utilizzati per un confronto diretto con i dati sperimentali, di conversione e di resa, ottenuti impiegando i catalizzatori sviluppati.

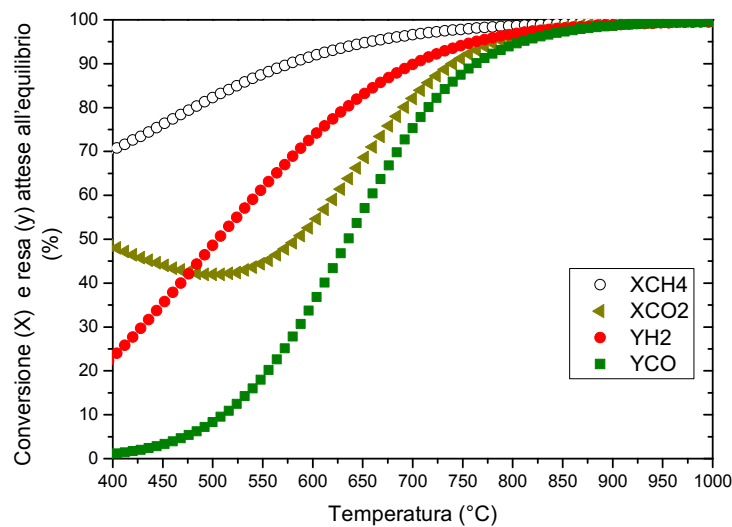


Figura 5. Conversione dei gas (X_{CO_2} e X_{CH_4}) e resa in idrogeno (Y_{H_2}) e monossido di carbonio (Y_{CO}) attesi all'equilibrio, $P=1\text{atm}$, $CH_4/CO_2=1$. Nel grafico non sono riportate le quantità di carbone e di acqua che, pur essendo presenti, nelle condizioni sperimentali date condensano e non vengono rilevate dal gas cromatografo.

2.3 Sviluppo di catalizzatori per la catalisi magnetica

La sfida principale, affinché la catalisi magnetica diventi una nuova frontiera in campo chimico industriale, consiste nel progettare e realizzare materiali che mostrino al tempo stesso una elevata potenza di riscaldamento se immersi in un campo magnetico alternato e buone proprietà catalitiche per il processo chimico di interesse. Non sempre è possibile coniugare tutte le proprietà su di un solo materiale e in alcuni casi si dovrà ricorrere alla realizzazione di materiali compositi.

In collaborazione con l'Università di Firenze sono state individuate le caratteristiche chimiche, fisiche e morfologiche dei materiali per ottenere un'elevata efficienza ipertermica a seconda del *range* di temperature di esercizio. Per processi ad alta temperatura come il *reforming* del metano, la scelta ricade su leghe a base di Co. Sia per il *dry che per il wet reforming* del metano la fase cataliticamente attiva nel processo è il nichel pertanto sono stati sviluppati materiali a base di Ni e Co anche supportati su substrati tipici della catalisi eterogenea ad alta temperatura ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) per inibire i processi di *sintering*.

La capacità dei materiali di dissipare calore dipende, oltre che dalla loro composizione chimica, dalle dimensioni e dalla morfologia, pertanto, nello sviluppo dei catalizzatori magnetici sono stati esplorati differenti metodi di sintesi.

Il lavoro svolto in ENEA ha privilegiato metodi di sintesi a basso costo e basso impatto ambientale quali la meccanosintesi. Inoltre, nella visione di un rapido trasferimento della catalisi magnetica al contesto industriale, è stato testato un catalizzatore commerciale, tal quale e in miscela. Diverse tecniche di sintesi per via umida sono state esplorate dal dipartimento di chimica dell'Università di Firenze con lo scopo di sviluppare materiali "ad hoc" per il tipo di applicazione, ossia nanoparticelle magnetiche di forma e dimensioni omogenee, dotate di elevato potere riscaldante per raggiungere in modo efficiente le temperature di processo, eventualmente supportate su substrato inerte. La descrizione del loro lavoro è riportata nel rapporto Tecnico "Sviluppo e caratterizzazione sperimentale di catalizzatori magnetici". Nel report presente saranno riportati dei test funzionali preliminari su alcuni materiali fornitici.

Qui di seguito sono descritte le attività di sviluppo di catalizzatori svolta in ENEA: sintesi, caratterizzazione chimico-fisica e test funzionali nel processo di *dry reforming*. La reattività dei catalizzatori sviluppati è stata misurata anche mediante riscaldamento convenzionale per un opportuno confronto con la tecnica innovativa. Come più volte ribadito, infatti, l'attività catalitica complessiva dei materiali dipenderà sia dalle proprietà di dissipazione di energia in calore sia dalle proprietà catalitiche in senso stretto, ossia la capacità del materiale di catalizzare la reazione chimica. Il riscaldamento dei catalizzatori sviluppati in forno ci permette di definire in modo certo l'attività catalitica del materiale alle temperature definite e costituisce il termine di paragone con cui confrontare il comportamento del materiale quando esso si riscalda mediante induzione lasciando identici gli altri parametri di processo.

I materiali preparati possono essere suddivisi in due classi:

- Catalizzatori bimetallici a base di Co e Ni
- Leghe CoNi

I materiali che si sono rivelati più performanti sono stati inviati al partner universitario (Dipartimento di Chimica, Università di Firenze) per una caratterizzazione magnetica.

2.3.1 Catalizzatore commerciale

Il catalizzatore commerciale acquisito è il REFORMAX100 della Clariant. Questo è un catalizzatore ad elevato contenuto di nichel (NiO 56%wt) utilizzato comunemente negli impianti di *pre-reforming*. La scelta è ricaduta su questo catalizzatore proprio per la notevole quantità di nichel dichiarata. Come in precedenza esplicitato, il nichel ha una temperatura di Curie (358°C) non adeguata al tipo di reazione selezionato pertanto il solo meccanismo di generazione del calore per induzione elettromagnetica sarà l'effetto Joule delle correnti indotte. Quanto maggiore è la quantità di metallo, tanto più alta sarà la temperatura ottenibile.

Il materiale commerciale è stato sottoposto a delle caratterizzazioni chimico-fisiche di routine prima del suo utilizzo. In Figura 6 è riportata una foto dei granuli di catalizzatore (a) e lo spettro di diffrazione X (b). La fase cristallina principale è ossido di nichel NiO (card 47-1049). Il substrato è sostanzialmente amorfo come è possibile vedere dall'alone a basso angolo.

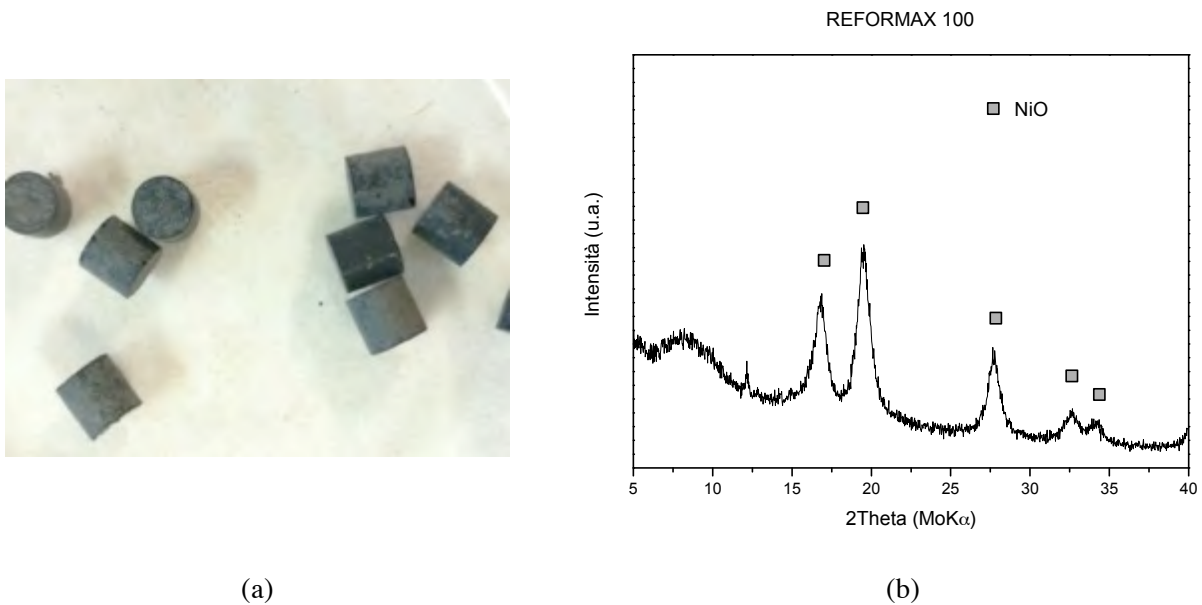


Figura 6. (a) Immagine dei granuli (diametro ~5mm, altezza ~5mm) del catalizzatore commerciale REFORMAX100. (b) Spettro di diffrazione del catalizzatore. La misura è stata eseguita su polveri ottenute frammentando i granuli in mortaio.

In Figura 7 è riportata l'isoterma di adsorbimento di azoto a 77 K del Reformax. Il campione mostra un'area specifica superficiale di 112 m²/g e un'isoterma di tipo IV tipica di un materiale mesoporoso [10].

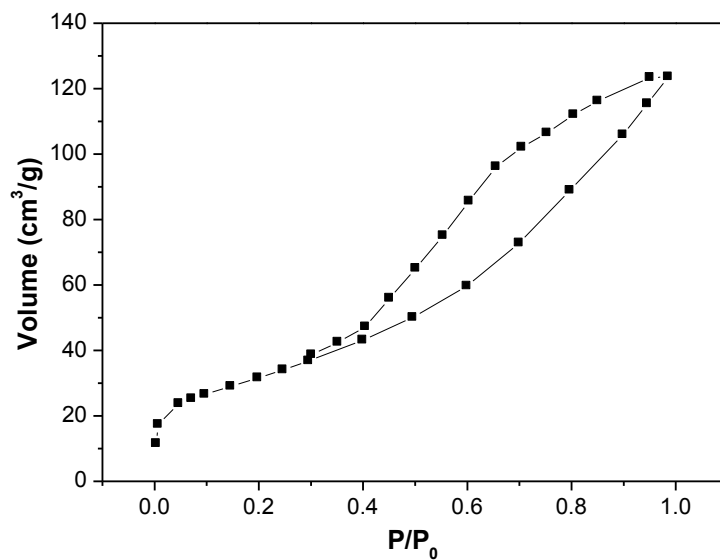


Figura 7. Isotherma di adsorbimento/desorbimento del catalizzatore commerciale Reformax 100.

Le micrografie SEM del campione mostrano la presenza di granuli con ampia distribuzione dimensionale contenenti particelle più piccole che sono, verosimilmente, nanoparticelle di ossido di nichel. Dall'analisi elementare EDS è stato confermato il contenuto di Ni dichiarato.

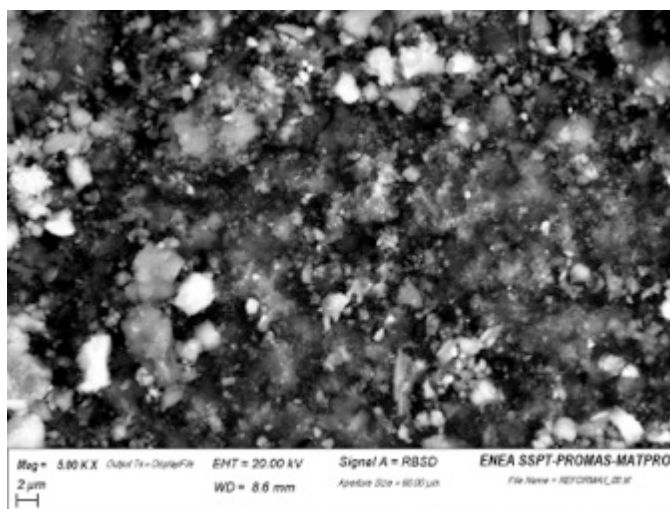


Figura 8. Immagine SEM del catalizzatore commerciale Reformax 100.

Come tutti i catalizzatori per *reforming* a base nichel, il materiale è sottoposto a un processo di riduzione chimica prima del suo utilizzo. La riduzione è stata effettuata in TPR a $T=550^{\circ}\text{C}$ per 5h in flusso di $\text{He-H}_2(3\%)$. Il catalizzatore commerciale è stato testato, mediante riscaldamento convenzionale, per la reazione di *dry reforming* del metano a due diverse temperature per poter avere dei valori di conversione da utilizzare come benchmark nello sviluppo di catalizzatori magnetici.

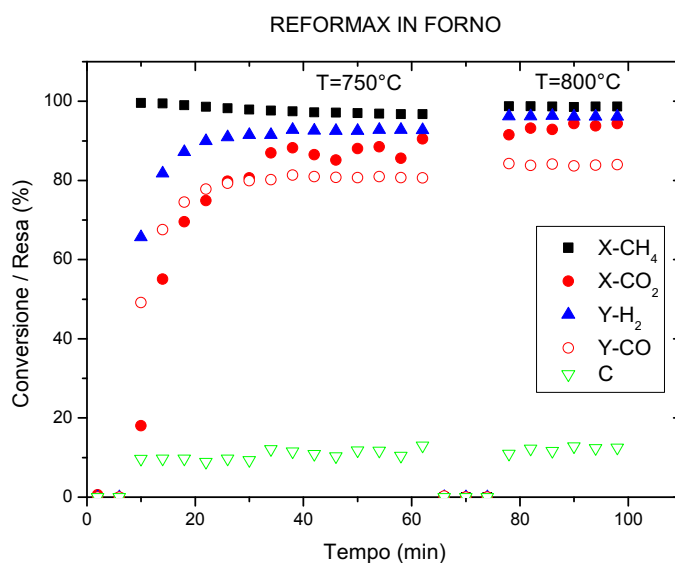


Figura 9. Conversione dei gas (XCH_4 e XCO_2) e resa (YH_2 e YCO) misurata a due diverse temperature (750°C e 800°C) riscaldando il catalizzatore in forno. Flusso dei gas in entrata: $\text{Ar } 45 = \text{ ml/min}$, $\text{CH}_4=5\text{ml/min}$, $\text{CO}_2=5\text{ml/min}$. Il bilancio di massa fra gas in entrata e in uscita dal reattore permette la valutazione del carbonio che si forma.

Il grafico (Figura 9) mostra come la conversione del metano sia pressoché totale a 800°C e leggermente inferiore a 750°C . L'idrogeno prodotto ha una concentrazione in linea con la resa attesa su base termodinamica. Il rapporto idrogeno/ monossido di carbonio è inferiore all'unità e difatti dal bilancio di massa emerge una produzione di carbonio pari al 10%. E' comunque noto in letteratura [5] che uno dei

limiti all'utilizzo del nichel nel processo di *dry-reforming* sia proprio la tendenza a formare depositi di carbone, nel caso specifico ben visibili in Figura 10 come deposito nero polveroso sul granulo di catalizzatore.

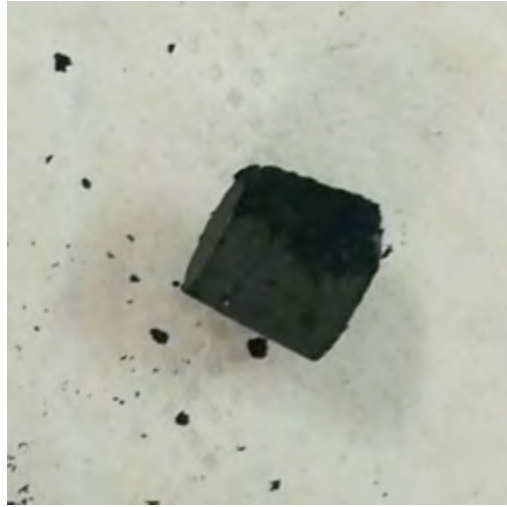


Figura 10. Un granulo di Reformax100 utilizzato in forno a 750°C e 800°C. Depositi di carbonio sono ben visibili sulla superficie del catalizzatore nonostante le alte temperature di reazione.

Il Reformax, riscaldato mediante induzione (fino alla potenza massima a nostra disposizione di 1500 W) ha mostrato valori di conversione nulli della CO₂ e molto bassi del metano con produzione d'idrogeno allo 0,2%, compatibile con la reazione di cracking a 200°C, valore di temperatura stimato mediante pirometro. Le dimensioni e la dispersione del nichel metallico sul supporto ceramico, determinano proprietà magnetiche che non consentono un riscaldamento adeguato del catalizzatore alle temperature di reazione. Per superare il limite delle basse temperature raggiungibili con il Reformax mediante induzione magnetica sono stati sviluppati sistemi compositi del catalizzatore commerciale con delle fasi in grado, in linea di principio, di raggiungere le temperature desiderate.

2.3.2 Sviluppo di un catalizzatore bimetallico a base commerciale

In questa sperimentazione, al fine di incrementare la temperatura ottenibile mediante induzione, si è realizzato un *blending* fra catalizzatore commerciale e ossido di cobalto in due differenti concentrazioni. Recentemente [11] è stata riportata la realizzazione catalizzatori magnetici compositi (ovvero dotati di una fase che esibisce proprietà magnetiche e di una fase catalitica per la reazione in oggetto) mediante miscelazione via *ball-milling*. Il catalizzatore prodotto, composto da ossido di titanio e dalla fase magnetica NiFe₂O₄, è stato utilizzato proficuamente per catalizzare una sintesi organica nell'intervallo di temperatura 170-200°C, riscaldando il sistema mediante induzione magnetica.

La scelta di aggiungere cobalto al nichel è principalmente motivata dalle proprietà magnetiche dell'elemento. Il cobalto, infatti, ha una temperatura di Curie elevata ($T_{Curie} = 1121^{\circ}\text{C}$) pertanto i meccanismi di riscaldamento legati alla dissipazione magnetica (isteresi) sono ancora attivi alle temperature tipiche del processo chimico selezionato. E' inoltre noto dalla letteratura scientifica che l'aggiunta di cobalto a catalizzatori a base nichel riduce la quantità di carbone che si deposita sul catalizzatore nei processi di *reforming*. Infine, il cobalto può catalizzare esso stesso la reazione di *dry reforming* [8, 12].

Nel caso specifico poiché non è stata osservata alcuna attività catalitica del cobalto utilizzato, probabilmente a causa delle dimensioni microcristalline del materiale, si considera che il suo ruolo all'interno del catalizzatore bi-metallico sia da considerarsi esclusivamente quello di agente riscaldante.

Il catalizzatore bimetallico è ottenuto miscelando per 20 minuti Reformax e CoO (Alfa Aesar, 54 μ m) (~1.3g complessivi) all'interno di una giara di acciaio da 10 ml in un mulino Retsch MM200 (20Hz) utilizzando una biglia di ZrO₂ (~3g). La polvere così ottenuta è stata debolmente pressata a 1 ton/cm² in modo da formare dei granuli (Figura 11).

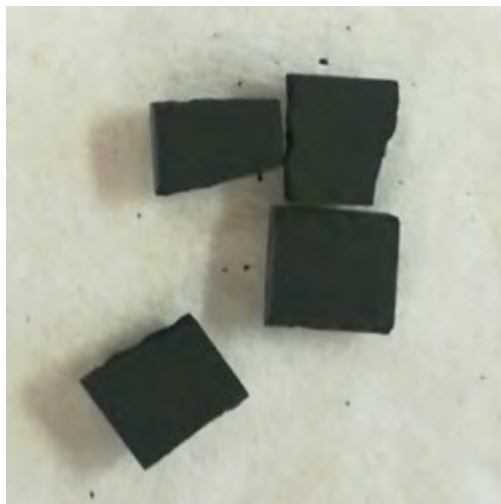


Figura 11. Granuli di catalizzatore ottenuti pressando polveri di Reformax e CoO (30%wt) precedentemente miscelate in mulino.

Prima di valutarne l'attività catalitica, il catalizzatore è stato ridotto a 700°C in flusso He-H₂ (3%) come mostrato in Figura 12.

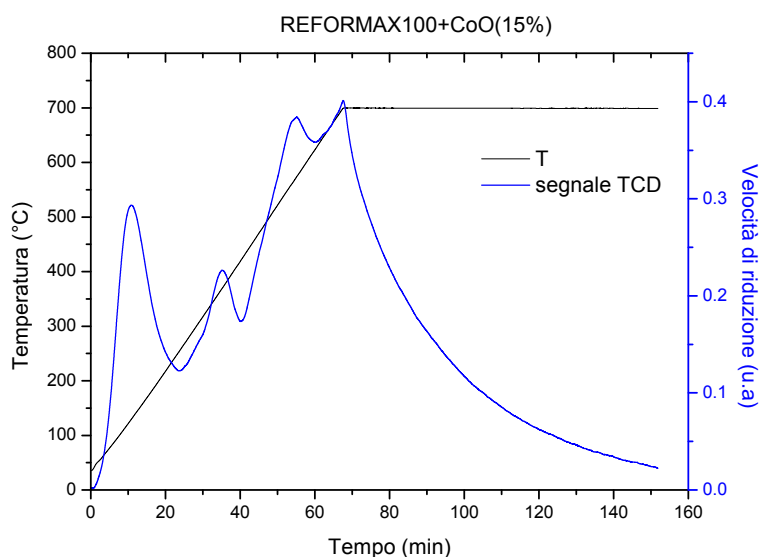


Figura 12. Evoluzione del segnale TCD durante il processo di riduzione del catalizzatore.

La riduzione del catalizzatore in flusso di He-H₂ (3%) ha come effetto la produzione di acqua che viene misurata attraverso una variazione di conducibilità termica del gas mediante TCD. Dal grafico riportato in Figura 12 sono evidenti più picchi di riduzione, attribuibili alla riduzione del NiO contenuto nel Reformax e dell'ossido di cobalto. I contributi dei due materiali non sono separabili poiché la reazione di riduzione

avviene contemporaneamente. Il valore dell'area sottesa alla curva indica una riduzione complessiva del catalizzatore composito pari al 91%.

I granuli di catalizzatore sono stati sottoposti a riscaldamento mediante induzione e qui di seguito ne riportiamo l'attività catalitica. In entrambi i casi, l'induttore è stato alimentato con una potenza pari a 1.6 kW, valore per il quale è stato misurato il massimo di conversione.

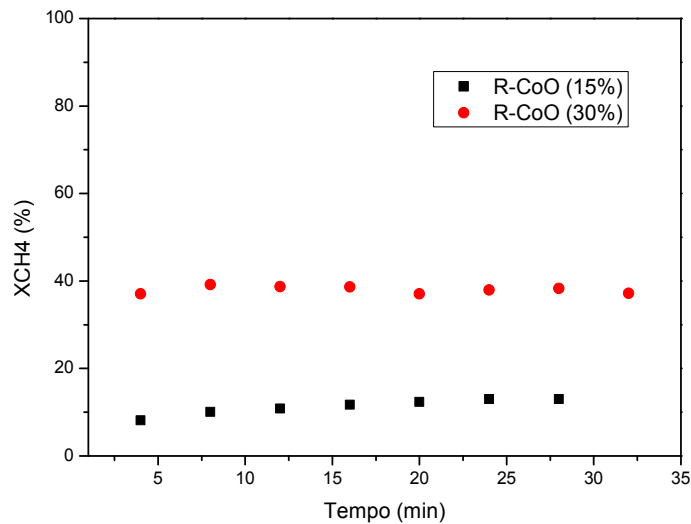


Figura 13. Valori di conversione del metano (XCH₄) ottenuti riscaldando il catalizzatore mediante induzione (1.6kW). Il Catalizzatore utilizzato è stato ottenuto miscelando Reformax (R) con CoO a due diverse percentuali in peso (15% e 30%). Flusso dei gas in entrata: Ar 45= ml/min, CH₄=5ml/min, CO₂=5ml/min. Peso totale del catalizzatore (metallo + supporto) 450mg.

Entrambe le miscele mostrano attività catalitica. Il valore migliore di conversione si ottiene quando il cobalto è presente in maggior quantità. Poiché il cobalto preparato nelle condizioni di sintesi descritte non ha mostrato attività catalitica di per sé, è ragionevole pensare che l'aumento di attività catalitica riscontrato sia principalmente dovuto al raggiungimento di una temperatura più elevata grazie all'aumentato contenuto di cobalto. Le temperature stimate con il pirometro sono 500°C per il campione più povero in cobalto e 600°C per quello più ricco.

I valori di conversione misurati sono significativi ed incoraggianti in quanto dimostrano la fattibilità del metodo e costituiscono pertanto un *proof of concept* per il tipo di processo selezionato. Allo stesso tempo, soprattutto nel caso del catalizzatore con basso contenuto di cobalto, la conversione del metano è al di sotto delle aspettative considerando anche gli elevati valori di potenza utilizzati (siamo nella zona non efficiente dell'induttore utilizzato). Un ulteriore problema riscontrato durante la sperimentazione riguarda la stabilità fisica del catalizzatore. Al termine del processo quando il catalizzatore viene scaricato dal reattore si osserva uno sgretolamento dei *pellet* in polvere come riportato in Figura 14. I problemi di stabilità fisica sono imputabili ad una scarsa coesione fra il Reformax e il cobalto. Quest'ultimo si scalda per induzione molto rapidamente espandendosi e creando degli stress meccanici che portano alla disgregazione del materiale.



Figura 14. Immagine del catalizzatore composito "Reformax/Co" dopo il suo utilizzo nelle condizioni di processo.

Lo spettro di diffrazione eseguito al termine del processo sulle polveri di catalizzatore mostra, come fasi cristalline principali, il nichel e il cobalto metallici. E' visibile, nella forma di picchi più allargati, dell'ossido di nichel non ridotto. Non si osservano picchi che si riferiscono al carbone. Il catalizzatore, da un punto di vista chimico non ha subito modifiche durante il processo essendo presenti esclusivamente le fasi attese.

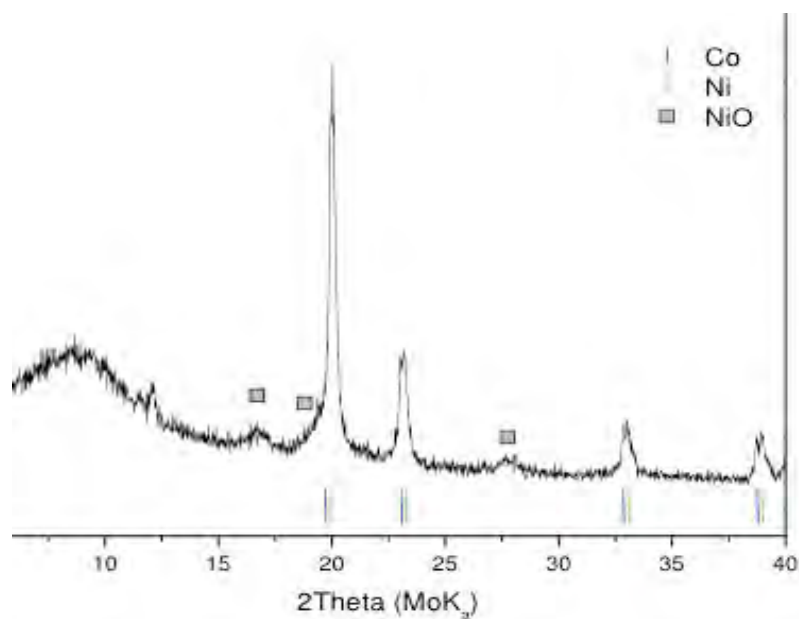


Figura 15. Spettro di diffrazione della polvere di catalizzatore composito "Reformax/Co". Lo spettro è stato registrato a valle delle prove funzionali. Le principali fasi cristalline sono Cobalto e Nichel. E' possibile vedere anche del NiO non ridotto. La forma allargata dei picchi che si riferiscono a NiO lascia supporre che le sue dimensioni siano notevolmente inferiori a quelle dei metalli.

Nonostante un'intima miscelazione realizzata in mulino, la conversione osservata che non supera il 40% e la scarsa stabilità meccanica del catalizzatore sono indice di una interazione non soddisfacente fra il cobalto metallico (elemento riscaldante del composito) e il nichel supportato. Il trasferimento di calore fra le due componenti non è adeguato. Inoltre è plausibile che la velocità di riscaldamento del cobalto metallico durante il processo induttivo sia troppo elevata e il diverso coefficiente di espansione termica del cobalto metallico rispetto alla fase supportata conduca allo sgretolamento del materiale.

Date le criticità riscontrate e i risultati poco performanti si è abbandonato quest'approccio e si è deciso di sviluppare una lega Ni/Co mediante diversi metodi di sintesi.

2.3.3 Materiali catalitici in lega metallica

L'idea originale perseguita consiste nell'identificazione di un unico materiale che includa entrambe le funzioni che nel composito sono compiute dai singoli componenti. Il raggiungimento di quest'obiettivo ha richiesto il design di un materiale con composizione, struttura e morfologia adeguate ad assicurare sia una capacità catalitica sia un'elevata potenza di riscaldamento. Ciò al fine di garantire il raggiungimento delle temperature e soddisfare le necessità energetiche di processo, superando i limiti riscontrati nei compositi bimetallici.

Una lega contenente il 60% in peso di Ni e il 40% di Co è stata preparata mediante fusione in forno elettrico ad arco dei metalli puri in atmosfera inerte. I metalli di partenza (Johnson Matthey Company) sono lingotti puri (99.9wt%). La composizione è stata scelta sulla base del diagramma di fase per ottenere temperature di Curie superiori alle temperature di processo (T_c attesa 940°C).

Il fuso dal peso di circa due grammi è stato macinato all'interno di un mulino a dischi vibranti per venti minuti. La polvere recuperata è stata sottoposta a misura di adsorbimento di gas per la determinazione dell'area superficiale che è risultata inferiore a $1\text{m}^2/\text{g}$. Lo spettro di diffrazione riportato in Figura 16 mostra una sola fase, avente lo stesso gruppo spaziale degli elementi singoli. La posizione dei picchi è intermedia a quella delle fasi singole di Ni (card n° 4-850) e di Co (card n° 15-806). Nonostante un valore di area superficiale molto bassa faccia supporre una natura microcristallina del materiale, dall'analisi dell'allargamento dei picchi di diffrazione si ottiene un valore medio della dimensione dei domini cristallini ordinati pari a $\sim 20\text{ nm}$. Si tratta dunque di un materiale nanostrutturato ma non nanoparticellato.

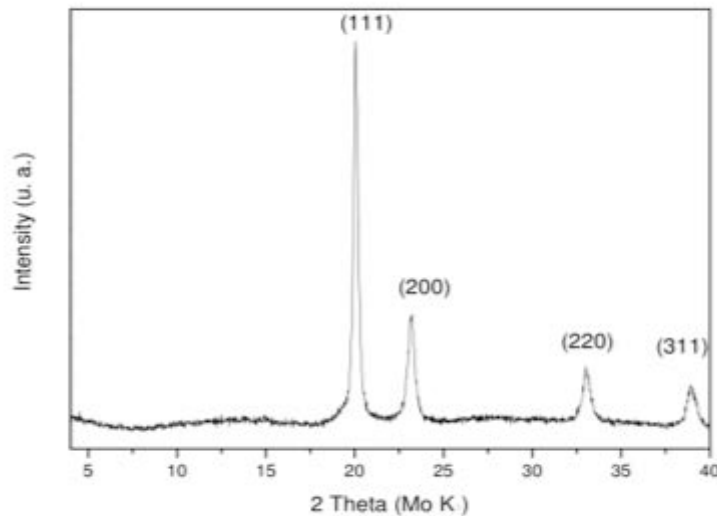


Figura 16. Spettro di diffrazione delle polveri di Ni Co ottenute macinando il fuso all'interno di un mulino a dischi vibranti.

L'immagine SEM riportata in Figura 17 mostra particelle di dimensioni nell'intervallo dei micron.

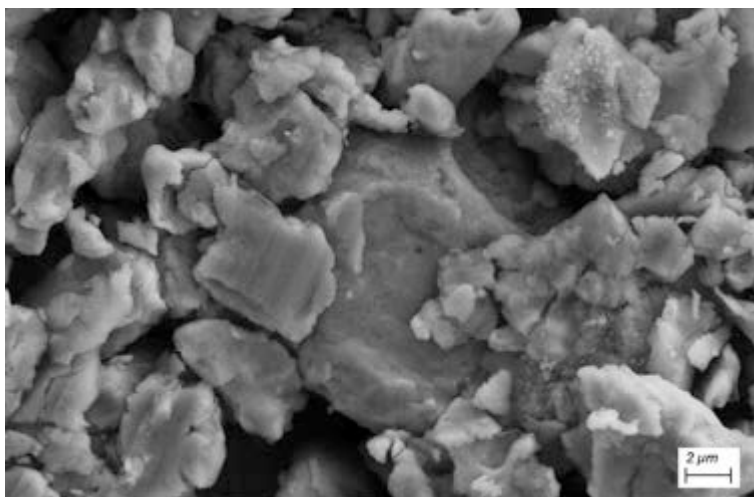


Figura 17. Immagine SEM della polvere di catalizzatore NiCo.

Per definire la temperatura alla quale ridurre il catalizzatore prima del suo utilizzo è stata eseguita una rampa in temperatura in flusso di He-H₂ (3%) e i risultati sono riportati in Figura 18a. La polvere è leggermente ossidata in superficie e l’ossigeno è rimosso entro i 250°C. In Figura 18b è riportata la reazione di riduzione del disco di catalizzatore a 250°C prima del suo utilizzo nella reazione di *reforming*.

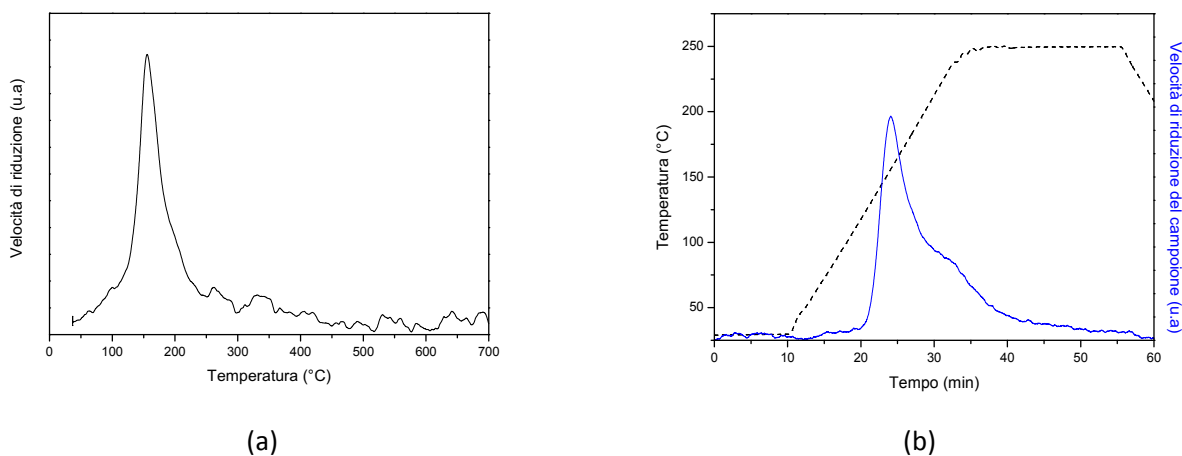


Figura 18. Reazione di riduzione della lega Ni₆₀Co₄₀ in flusso di He-H₂ (3%) 50 cc/min. In (a) la polvere di Ni₆₀Co₄₀ è trattata fino alla temperatura di 800°C. In (b) il trattamento di riduzione è eseguito sui granuli di lega prima del loro utilizzo nelle condizioni di processo. L’area sottesa alla curva corrisponde ad una quantità di ossigeno pari allo 0.3% in peso.

Prima di sottoporre il catalizzatore bimetallico al riscaldamento per induzione magnetica si è verificato che il materiale fosse attivo nelle condizioni controllate di riscaldamento in forno. In Figura 19 è riportato il valore di resa in idrogeno nel tempo in funzione della temperatura del forno. Non appena il catalizzatore entra in contatto con i gas reagenti si osserva produzione d’idrogeno che alla temperatura di 850°C va leggermente aumentando nel tempo. A temperature più basse la produzione è stabile per la durata dell’esperienza. La conversione del metano è sovrapponibile ai dati di resa in idrogeno pertanto non è stata inserita nel grafico per chiarezza. Il rapporto fra idrogeno e monossido di carbonio molto vicino all’unità è indice di un’elevata resistenza del catalizzatore alla deposizione di carbone.

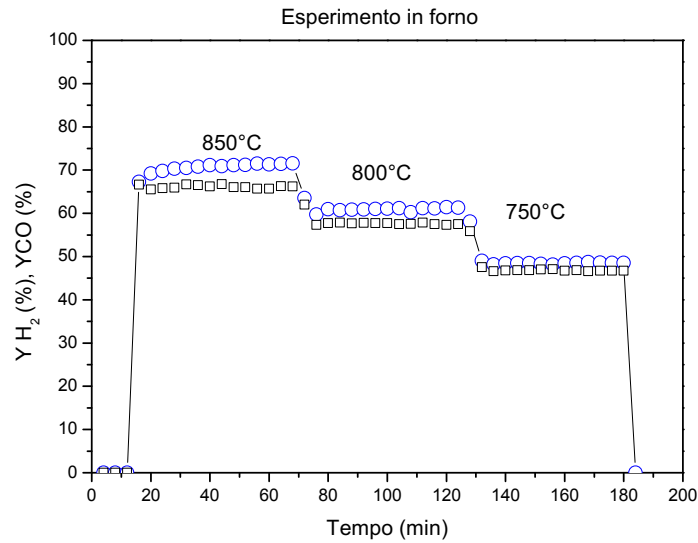


Figura 19. Resa in idrogeno e monossido di carbonio del catalizzatore Ni₆₀Co₄₀ riscaldato in forno. Peso del catalizzatore 300mg. Flusso totale 55 ml/min di cui metano (5 ml/min), CO₂ (5 ml/min).

Nella Figura 20 è riportato l'andamento della conversione del metano e della produzione d'idrogeno in funzione della temperatura. I valori riportati in questo grafico sono la media eseguita sui dati misurati durante mezzora di processo. La conversione del metano aumenta all'aumentare della temperatura per arrivare ad un valore di circa il 70% a 850°C. Nello stesso grafico sono riportati anche i valori attesi su base termodinamica. Lo scostamento dal valore atteso può essere dovuto a numerosi fattori uno dei quali è sicuramente la quantità di catalizzatore presente nel reattore. Come mostrato in precedenza dalle misure di adsorbimento di azoto, il catalizzatore ha una bassa area specifica superficiale. Triplicando la massa di NiCo, a parità di flusso dei gas in ingresso, è stata osservata una conversione del metano pari al 70% già a 700°C (dato non mostrato in figura).

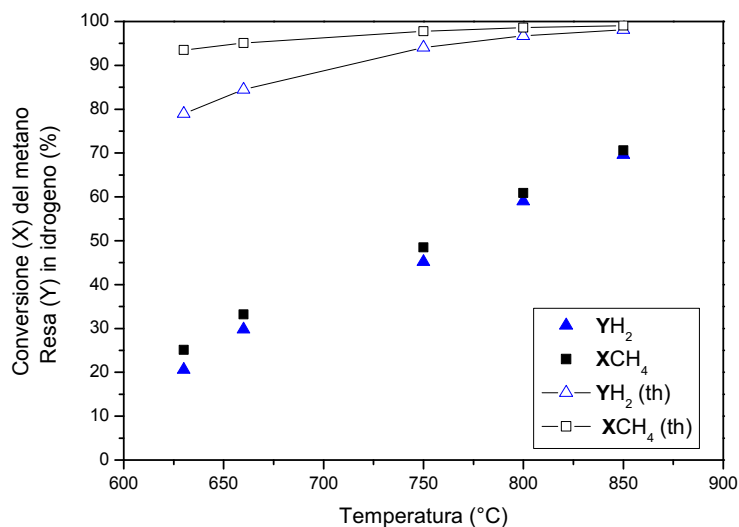


Figura 20. Il catalizzatore Ni₆₀Co₄₀ testato in forno a differenti temperature. Peso del catalizzatore 300mg. Flusso totale 55ml/min di cui CH₄ (5ml/min) e CO₂ (5ml/min). Nel grafico sono riportati anche i valori di conversione e di resa attesi su base termodinamica.

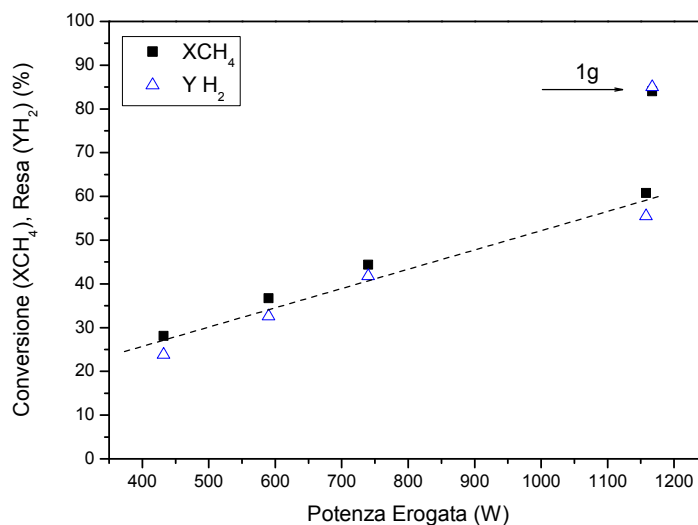


Figura 21. Conversione di metano (XCH₄) e resa in idrogeno (YH₂) in funzione della potenza erogata dall'induttore. Le rese aumentano all'aumentare della potenza. Il dato evidenziato dalla freccia si riferisce a un esperimento in cui è stata raddoppiata la quantità di catalizzatore a parità di portata dei gas reagenti.

Le prove di riscaldamento mediante induzione mostrano che il catalizzatore è attivo già a basse potenze e che la conversione aumenta all'aumentare della potenza. Le misure effettuate con il pirometro, benché non permettano una corretta determinazione della temperatura indicano comunque un aumento continuo della stessa. A parità di potenza e di alimentazione dei gas, l'aumento della quantità di catalizzatore favorisce un deciso aumento di resa di conversione dei gas che passa dal 60 all'85%. Questo è in accordo con quanto osservato nei test in forno ed è imputabile alla bassa area specifica superficiale del catalizzatore sviluppato.

Un ulteriore effetto osservato sulla resa del processo è la forma del catalizzatore e di come essa interagisce con il campo magnetico applicato. In Figura 22 (a) è mostrata una foto del reattore in quarzo caricato con granuli di catalizzatore i quali si distribuiscono in modo casuale all'interno del tubo. L'interazione dei granuli con il campo magnetico esterno, le cui linee di campo sono parallele al reattore, non è ottimale ed infatti è stato osservato che alcuni granuli raggiungono temperature più elevate di altri a seconda di come sono posizionati.

Per aumentare la riproducibilità delle misure e per ottimizzare l'interazione del materiale con il campo magnetico esterno si è deciso di compattare le polveri in forma di dischi dal diametro di 0.8cm. Questi dischi sono posti ortogonalmente al flusso dei gas entranti e alle linee di campo magnetico.

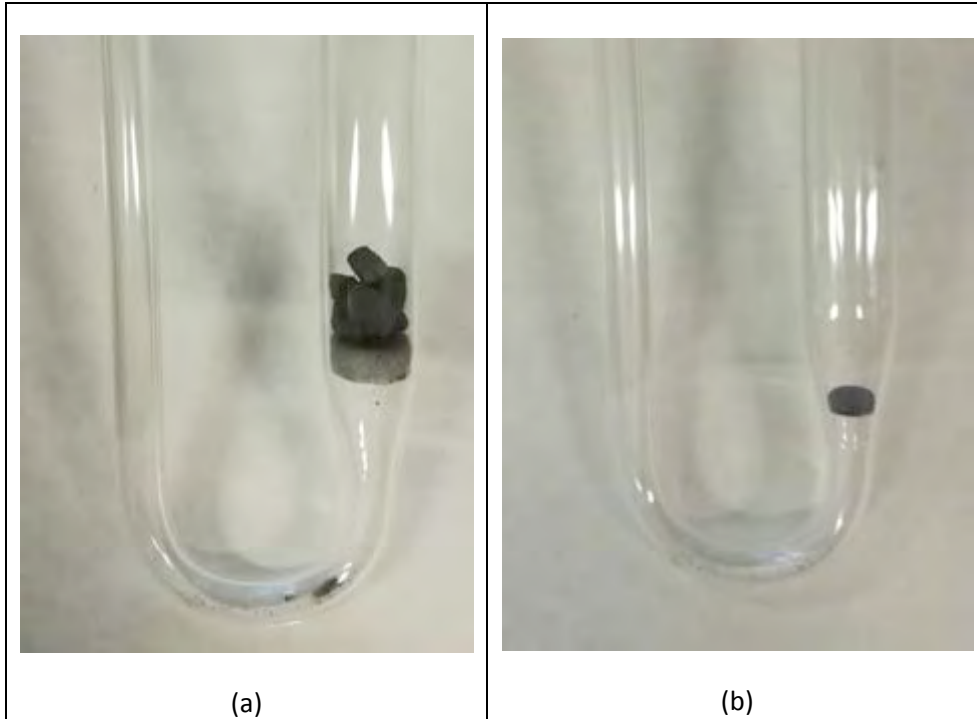


Figura 22. In (a) è possibile osservare il reattore di quarzo caricato con granuli di catalizzatore $Ni_{60}Co_{40}$ (~1g) adagiati su di un setto poroso in quarzo. In (b) il catalizzatore (~0.3g) è stato consolidato nella forma di disco ed è posizionato perpendicolarmente al flusso di gas e alle linee di campo magnetico.

In Figura 23 è ben evidente come l'ottimizzazione della forma materiale del catalizzatore giochi un ruolo cruciale nella riduzione dei consumi energetici. La resa in idrogeno del processo di *dry reforming* per il campione in forma di disco è decisamente superiore a quella osservata utilizzando la stessa polvere di catalizzatore in forma granulare, perfino in condizioni operative più sfavorevoli (riportate in Tabella 2).

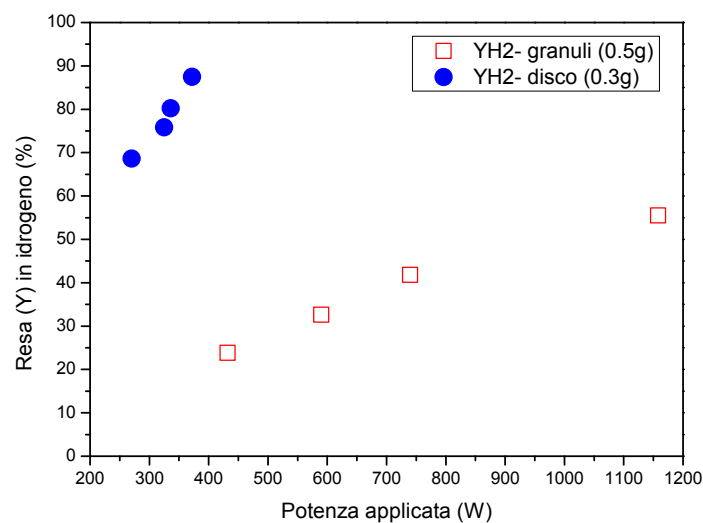


Figura 23. Resa in idrogeno (Y_{H_2}) utilizzando per la reazione i catalizzatori in lega $Ni_{60}Co_{40}$ riscaldati mediante induzione. I due colori fanno riferimento alla medesima polvere assemblata in forme differenti come mostrato nella figura precedente (a e b).

I granuli di catalizzatore, a parità di flusso di gas inviato al reattore (55ml/min), occupando un volume maggiore abbattano la GHSV (Gas Hourly Space Velocity)*. Ci si aspetterebbe pertanto un valore di conversione del metano maggiore, più vicino ai valori di equilibrio termodinamico, avendo, di fatto, aumentato il tempo di contatto. Osservando i valori di conversione riportati in tabella si può supporre che la notevole disparità misurata per i due campioni in termini di conversione/resa sia dovuta al raggiungimento sulla superficie del catalizzatore in forma di disco di temperature più elevate. Il disco interagisce con il campo magnetico generato in maniera più efficiente.

Tabella 2. Reazione di dry reforming: confronto fra due esperimenti che utilizzano polvere di Ni₆₀Co₄₀ assemblata in forme differenti.

Forma catalizzatore	Peso (g)	Potenza applicata (W)	Flusso gas reagenti (ml/min)	SGHV (h ⁻¹)	Conversione CH ₄ (%)	Resa H ₂ (%)
granuli	0.5	430	10	600	28.1±	23.8±
disco	0.3	370	10	9300	87.6±	87.5±

La conversione del metano e la resa in idrogeno misurate utilizzando il catalizzatore in forma di disco sono riportate nella figura seguente in funzione del campo magnetico generato. Il campo non è stato ulteriormente innalzato volendo rimanere nella zona di efficienza energetica della spira utilizzata. I dati vengono qui riportati in funzione del campo piuttosto che della potenza poiché è importante sottolineare che ampiezze di campo magnetico nell'intervallo 20-25mT possono essere ottenute su grossi volumi in modo agevole e sono da considerarsi "basse", se paragonate a quanto riportato in letteratura [13, 14]. E' quindi ragionevole ipotizzare un trasferimento della tecnologia dal laboratorio all'industria.

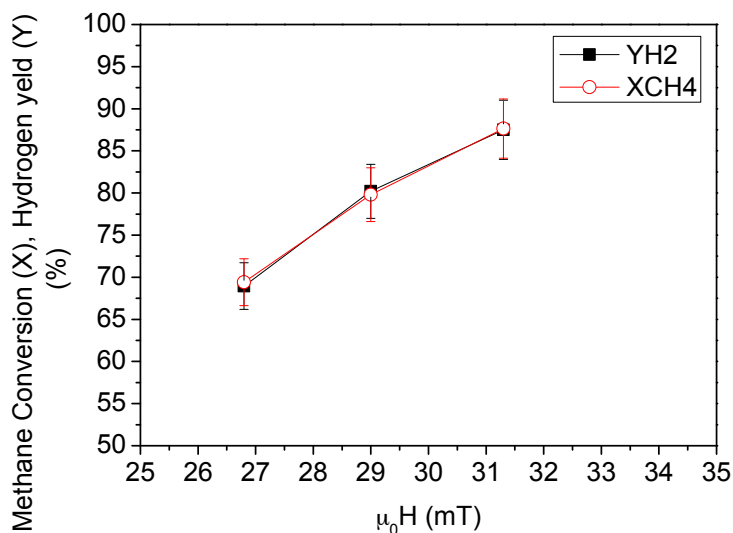


Figura 24 Conversione del metano (X_{CH4}) e produzione di idrogeno (Y_{H2}) in funzione dell'ampiezza di campo magnetico applicato. GHSV=9330h⁻¹.

* La GHSV è un parametro di processo che lega la portata volumetrica (Nm³/h) dei reagenti e il volume del reattore (m³), spesso identificato come il volume del letto catalitico. E' generalmente misurata come il rapporto fra queste grandezze a temperatura e pressione standard.

Per verificare l'attività del catalizzatore in condizioni più lontane dall'equilibrio sono state eseguite misure a campo magnetico costante ed è stata variata la velocità spaziale dei gas. Il rapporto tra CH_4 e CO_2 è stato mantenuto anch'esso costante. I risultati sono riportati in Figura 25.

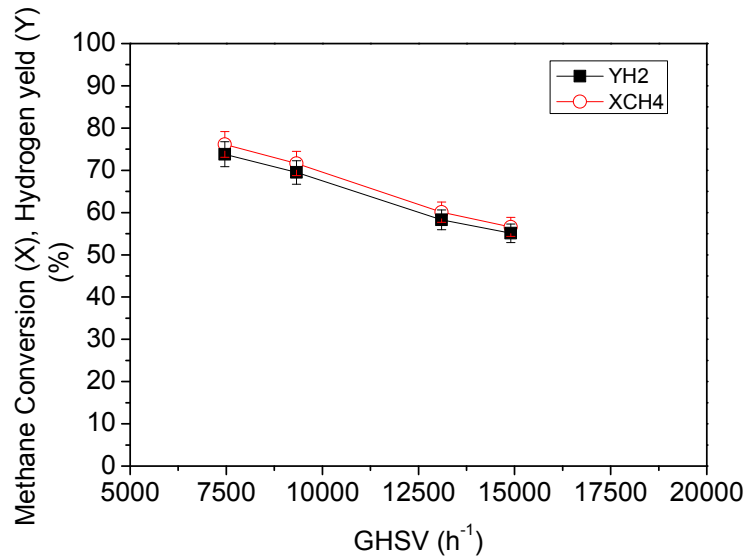


Figura 25. Valori di conversione del metano e di resa in idrogeno in funzione della velocità di alimentazione dei gas reagenti. Ampiezza del campo 27mT, Potenza applicata 0.32kW.

I valori di conversione e di resa diminuiscono all'aumentare della quantità dei reagenti in ingresso. I valori riportati sono comunque in linea con i dati di letteratura. Indagini preliminari sulla stabilità del catalizzatore mostrano un'attività invariata nel tempo, com'è possibile osservare in Figura 26.

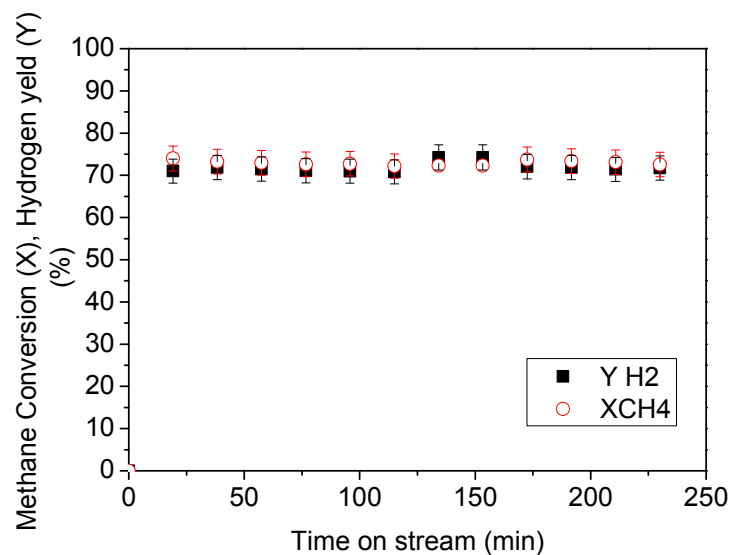


Figura 26. Conversione del metano e resa in idrogeno in funzione del tempo. Ampiezza del campo magnetico 27mT, potenza 0.32kW, GHSV=9330 h^{-1} .

2.3.4 Catalizzatori sotto forma di nanoparticelle ottenute mediante tecniche di sintesi per via umida

Le proprietà fisiche e strutturali dei materiali sono fondamentali nella determinazione dell'attività nonché della stabilità di un catalizzatore. Visti i promettenti risultati ottenuti nei test funzionali sulla lega NiCo, si è quindi tentata un'ottimizzazione dei materiali esplorando tecniche di sintesi per via liquida che permettono di ottenere materiali sotto forma di nanoparticelle con elevata area specifica superficiale. A tale scopo il DCUF ha sintetizzato e ci ha fornito per i test funzionali i seguenti campioni:

1. Nanoparticelle di Co
2. Nanoparticelle di Ni
3. Lega CoNi (nanoparticelle e polveri microcristalline)
4. Nanoparticelle di Ni e Co supportate su un substrato commerciale di γ -allumina.

I dettagli delle operazioni di sintesi e la caratterizzazione chimico-fisica e magnetica dei materiali sviluppati è oggetto del rapporto "Sviluppo e caratterizzazione sperimentale di catalizzatori magnetici" del DCUF.

I materiali forniti, anche quando nominalmente erano in forma ridotta, sono stati attivati in TPD (He-H_2) e successivamente testati nella loro capacità di riscaldamento.

Le nanoparticelle di nichel sono da subito risultate poco interessanti in quanto la temperatura rilevata con il pirometro non supera i 200°C.

Le nanoparticelle di cobalto e le leghe metalliche hanno proprietà magnetiche molto buone (vedi report DCUF). Come per le leghe sviluppate in ENEA, le polveri sono state pressate sotto forma di dischi e inserite nel reattore in atmosfera inerte. All'aumentare del campo magnetico la temperatura sale velocemente fino a raggiungere i 450°C circa (potenza applicata 400W per Co, 500W per la lega microcristallina). In queste condizioni la conversione del metano misurata è trascurabile. Un leggero aumento di potenza provoca nei campioni di nanoparticelle una coalescenza (sinterizzazione) di queste ultime con conseguente rapido riscaldamento fino all'incandescenza, senza aver modificato la potenza applicata. A questo punto la superficie disponibile alla reazione è talmente bassa che, anche avendo raggiunto temperature di processo adeguate (>750°C), la conversione del metano rimane esigua (<1%). E' pertanto necessaria un'ottimizzazione del catalizzatore, ossia supportare e disperdere tali polveri su substrato inerte di opportuna porosità [15].

I test funzionali preliminari per i campioni supportati hanno mostrato una capacità di riscaldamento mediante induzione magnetica non ancora sufficiente al raggiungimento delle temperature di processo. L'attività catalitica di conseguenza è insoddisfacente. Poiché la strada per l'ottenimento di un catalizzatore di tipo "commerciale" è quella di sviluppare un materiale supportato, si ritiene che questa via sia da perseguire. La prima proposta di miglioramento riguarda il grado di caricamento dei metalli/lega che deve necessariamente essere aumentato.

Sono in corso attività sperimentali di sintesi per ottimizzare le proprietà chimico fisiche e morfologiche del campione che si è mostrato più promettente in termini di capacità di riscaldamento per induzione ovvero il campione di NiCo supportato su allumina. Altri metodi di sintesi che consentono un elevato controllo delle proprietà morfologiche e quindi delle proprietà chimico-fisiche e magnetiche si stanno sperimentando per ottenere materiali più performanti a base di Ni e Co da supportare adeguatamente.

3 Conclusioni

Nel corso di quest'annualità sono stati sviluppati e testati diversi catalizzatori magnetici a base di cobalto e nichel. Per la prima volta è stata dimostrata la possibilità di alimentare energeticamente una reazione fortemente endotermica quale il dry reforming del metano mediante induzione magnetica.

Il catalizzatore commerciale a base di nichel comunemente utilizzato nei processi di reforming non ha dimostrato attività catalitica quando scaldato per induzione poiché non si raggiungono le temperature di processo. Miscelato con cobalto in diverse quantità, ha prodotto dei valori di conversione del metano pari al 40% nella composizione più ricca in cobalto, dimostrando la fattibilità della metodologia. In prima analisi, i risultati di conversione sembrano legati alle temperature massime ottenibili e quindi alla quantità di cobalto introdotta in miscela. Tuttavia, il catalizzatore composito ha mostrato scarsa stabilità meccanica e per questo motivo si è deciso di non approfondire questa metodologia di preparazione.

Per superare i problemi legati all'ottimizzazione del trasferimento di calore dalla componente riscaldante alla componente chimicamente attiva, si è deciso di realizzare un catalizzatore che serva al tempo stesso da dissipatore di calore e da attivatore chimico. In quest'ambito è stata prodotta una lega $Ni_{60}Co_{40}$ che, frantumata in forma di polveri microcristalline nanostrutturate, ha fornito ottimi risultati. Tali polveri consolidate in forma di disco hanno fornito valori di conversione del metano e resa in idrogeno pari al 90%, in condizioni di efficienza energetica dell'induttore utilizzato in questa sperimentazione. Questi risultati costituiscono la base sulla quale operare un processo di ottimizzazione in termini di composizione (rapporto Ni/Co) e quantità di catalizzatore, nonché di ideazione di un reattore efficiente.

4 Riferimenti bibliografici

- 1 F. Varsano, M. Bellusci, C. Alvani, A. La Barbera, F. Padella, M. Pentimalli, "Catalizzatori magnetici per l'efficientamento energetico dei processi produttivi nell'industria chimica", (2015) Report RdS/PAR2015/059
- 2 V. Havran, M.P. Dudukovic, C. S. Lo, "Conversion of methane and carbon dioxide to higher value products", *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 7089-7100
- 3 A. I. Olivos-Suarez, A. Szecsenyi, E.J.M. Hensen, J. Ruiz-Martinez, E.A. Pidko, J. Gascon, "strategies for direct catalytic valorization of methane using heterogeneous catalysis: challenges and opportunities", *ACS Catal.* 6 (2016) 2965-2981
- 4 HSC Chemistry ver. 6.1, Outotech Technologies, Outokompu Finland
- 5 S. Arora, R. Prasad, "An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts", *RSC Advances* 110 (6) (2016) 108668-108688
- 6 D. Pakhare, J. Spivey, "A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts", *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7813-7837
- 7 A. W. Budiman, S-H. Song, T-S. Chang, C-H. Shin, M-J. Choi, "Dry reforming of methane over cobalt catalysts: a literature review of catalyst development", *Catal Surv Asia* 16 (2012) 183-197
- 8 D. San-Josè Alonso, J. Juan-Juan, M.J. Illan-Gomez, M.C. Roman-Martinez, "Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane", *Applied Catalysis A* 371 (2009) 54-59
- 9 X. Li, J. Ai, W. Li, D. Li, "Ni-Co bimetallic catalyst for CH₄ reforming with CO₂", *Front. Chem. Eng. China* 4 (2010) 476-480
- 10 W. W. Russel, *The Adsorption of Gases and Vapors. Volume I: Physical Adsorption* (Brunauer, Stephen). *J. Chem. Educ.* 1944, 21, 52
- 11 T.H. Houlding, P. Gao, V. Degirmenci, K. Tchabanenko, E. V. Rebrov, "Mechanochemical synthesis of TiO₂/NiFe₂O₄ magnetic catalyst for operation under RF field", *Materials Sci. Eng. B* 193 (2015) 175-180
- 12 D.San Josè-Alonso, M.J. Illan-Gomez, M.C. Roman-Martinez, "Low metal content Co and Ni alumina supported catalysts for the CO₂ reforming of methane", *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 2230-2239
- 13 J. Hartwig, S. Ceylan, L. Kupracz, L. Coutable, A. Kirschning, "Heating under high-frequency inductive conditions: application to the continuous synthesis of the neurolepticum olanzapine (Zyprexa)" *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 9813-9817
- 14 A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Connord, J. Carrey, P.F. Fazzini, S. Lachaize, M. Respaud, B. Chaudret, "Complex nano-objects displaying both magnetic and catalytic properties: a proof of concept for magnetically induced heterogeneous catalysis", *Nano Lett.* 15 (2015) 3241-3248
- 15 D. Kang, H. S. Lim, J. W. Lee, "Enhanced catalytic activity of methane dry reforming by the confinement of Ni nanoparticles into mesoporous silica", *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 11270-11282