



Ricerca di Sistema elettrico

Screening e selezione del catalizzatore per il processo di produzione di idrogeno mediante conversione termocatalitica del biogas

V. Palma, E. Meloni, S. Renda

SCREENING E SELEZIONE DEL CATALIZZATORE PER IL PROCESSO DI PRODUZIONE DI IDROGENO MEDIANTE CONVERSIONE TERMOCATALITICA DEL BIOGAS

V. Palma, E. Meloni, S. Renda

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: Tecnologie

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

Work package: 3 Power to gas

Linea di attività: 3.50 Sviluppo e testing di catalizzatori per la conversione termocatalitica del biogas a bassa temperatura

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Luca Turchetti ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Studio e realizzazione di un reattore per la conversione termo catalitica di Biogas"*

Responsabile scientifico ENEA: Luca Turchetti

Responsabile scientifico UNISA: Prof. Vincenzo Palma

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 STUDIO DELLO STATO DELL'ARTE.....	6
2.1.1 <i>Scelta della fase attiva</i>	6
2.1.2 <i>Effetto e scelta del supporto</i>	9
2.2 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI IN POLVERE	10
2.3 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI	12
2.4 SCREENING DELLE FASI ATTIVE NEL REFORMING DEL BIOGAS	14
2.5 PREPARAZIONE DEL CATALIZZATORE STRUTTURATO	17
3 CONCLUSIONI.....	18
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	18
5 BREVE CURRICULUM DEL GRUPPO DI RICERCA	20

Sommario

La presente relazione si riferisce alle attività svolte nel periodo 01/01/2020 – 30/04/2021, ed inserite nel WP3 – LA 3.50 Screening e selezione del catalizzatore per il processo di produzione di idrogeno mediante conversione termocatalitica del biogas.

L'attività ha riguardato una prima fase preliminare di studio dell'arte al fine di individuare le specie catalitiche più promettenti per la conversione termo-catalitica del biogas.

Nell'ambito del progetto, sono stati preparati, caratterizzati e testati in varie condizioni operative una serie di catalizzatori mono- e bi-metallici allo scopo di verificarne l'attività catalitica per la reazione di reforming del biogas. Nickel e cobalto in vari carichi sono stati selezionati come fasi attive, mentre la scelta di un supporto idoneo è ricaduta sull'ossido di cerio, essendo note le sue proprietà basiche che permettono di limitare in maniera sensibile la formazione di coke. In alcuni casi, metalli nobili quali rutenio, rodio e platino sono stati aggiunti come promotori per l'attività catalitica.

I risultati dello screening preliminare condotto sui catalizzatori Ni-based hanno mostrato che, con la sola eccezione del campione dopato con rodio, tutte le formulazioni proposte hanno mostrato un'elevata attività catalitica in tutto il range di temperatura investigato, con uno shift nella temperatura di approccio all'equilibrio compreso tra i 50 e i 100°C, a seconda del campione. Come risultato di questo primo screening, è possibile osservare che il campione Ru-Ni/CeO₂ è la formulazione più promettente nelle condizioni investigate. La stabilità dei catalizzatori Ni-based è stata valutata attraverso prove di durata condotte per un tempo totale di 48 ore. La formulazione bimetallica Ru-Ni raggiunge un valore all'incirca costante di conversione del metano e resa a idrogeno dopo le prime 24 h di prova; al contrario, la formulazione monometallica Ni/CeO₂ si disattiva progressivamente durante tutta la prova, senza mai arrivare ad un valore di plateau.

A seguire, è stato effettuato un secondo studio impiegando catalizzatori a base di cobalto (Co-based) e supportati su CeO₂. Per questi campioni, sono state utilizzate condizioni di dry reforming nel range di temperatura 500-600°C e a pressione atmosferica. Considerate le condizioni di esercizio più sfavorevoli, la corrente di alimentazione è stata diluita con argon e le prove sono state condotte ad una velocità spaziale più bassa rispetto ai test dei catalizzatori Ni-based. Il carico di cobalto nelle formulazioni è stato variato tra il 5% e il 10% in peso, al fine di valutare l'influenza del carico metallico sulle performance catalitiche dei campioni.

I risultati dello screening per i catalizzatori Co-based hanno mostrato che l'incremento nel carico di cobalto non produce un miglioramento apprezzabile delle performance catalitiche dei campioni investigati. Inoltre, i catalizzatori Co-based approcciano bene l'equilibrio termodinamico nelle condizioni operative investigate. In ultima analisi, è stato preparato un catalizzatore a base di nickel con un supporto a base di CeO₂ depositata su Al₂O₃, al fine di combinare le proprietà di elevata area superficiale dell'allumina e la basicità della ceria; in prospettiva, questo supporto è stato scelto anche perché l'allumina permette di ottenere una migliore adesione ai supporti strutturati rispetto alla ceria.

Le prove di attività hanno mostrato un buon approccio all'equilibrio termodinamico di quest'ultimo catalizzatore nell'intervallo 450 – 600 °C.

Questa formulazione è stata poi depositata su un monolite in carburo di silicio (SiC) che sarà caratterizzato e testato nell'annualità successiva.

1 Introduzione

Il cambiamento climatico e l'esaurimento delle risorse energetiche sono due dei principali problemi del ventunesimo secolo. Con l'industrializzazione e la crescita demografica il consumo energetico sta divenendo insostenibile e si stima una crescita a ritmo sostenuto anche nei prossimi decenni.

Secondo stime fatte negli ultimi anni, i combustibili fossili forniscono più dell'80% dell'energia mondiale determinando un forte impatto ecologico dovuto alle emissioni di CO₂.

In particolare, negli ultimi decenni il settore energetico è stato il principale responsabile dell'emissione di gas serra, con valori prossimi all'80%; inoltre, poiché i combustibili fossili sono risorse non rinnovabili, non sono adatti a soddisfare la domanda energetica nel lungo periodo.

In tale contesto più di cento nazioni hanno stabilito investimenti e politiche severe per lo sviluppo e lo studio di sistemi che permettano di integrare nel panorama energetico mondiale la produzione di energia mediante l'impiego di risorse rinnovabili.

Di particolare interesse tra tutte le possibili fonti di energia rinnovabili, quali ad esempio eolico e solare, è il biogas, risorsa bioenergetica, dal quale è possibile ottenere vapore, idrogeno o energia mediante combustione diretta della materia prima.

Il biogas è una miscela gassosa formata prevalentemente da metano (35-75%), biossido di carbonio (25-55%), componenti minori quali azoto, ossigeno, idrogeno e tracce di composti solforati quali acido solfidrico e tioli.

Questa miscela, più o meno ricca in metano, si ottiene mediante fermentazione di sostanze organiche di varia natura, le quali possono essere divise in 3 generazioni: le materie di prima generazione comprendono principalmente zucchero, semi e cereali, quelle di seconda generazione le biomasse lignocellulosiche e quelle di terza le alghe. Altre fonti impiegabili per la produzione di biogas sono le discariche urbane, le quali possono diventare grandi produttori dato che circa il 30-40% di un rifiuto è costituito da materiale organico.

A tale fine sono state sviluppate tecnologie ed impianti specifici, i quali utilizzano fermentatori per ottenere biogas da rifiuti organici urbani, letame o fanghi; questo può poi essere utilizzato per la combustione in caldaie e per generare energia elettrica.

L'impiego del biogas presenta diversi vantaggi:

- la sua combustione converte il metano in esso presente in anidride carbonica, la quale ha un effetto serra equivalente molto minore: infatti, in accordo agli studi effettuati dall'IPCC, l'effetto prodotto dall'emissione di 1kg di metano è equivalente a quello di 25 kg di anidride carbonica.
- È una fonte di energia rinnovabile che può sostituire le più convenzionali fonti fossili
- Permette il trattamento e il riciclo di rifiuti organici in modo economico ed ecologico
- la combustione del biogas presenta tempi di chiusura del ciclo della CO₂ molto più brevi rispetto quella dei combustibili fossili

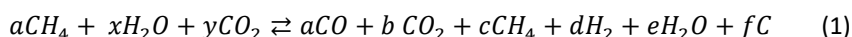
Data la sua composizione, il biogas è adatto in tutte le applicazioni in cui è impiegato il gas naturale, tuttavia rispetto a quest'ultimo presenta una quantità di energia per unità di volume minore dovuta ad un rapporto tra metano e anidride carbonica inferiore nella sua composizione: infatti il contenuto energetico è direttamente proporzionale alla concentrazione di metano e inversamente proporzionale a quella di CO₂.

La produzione di idrogeno a partire dal biogas ha catturato progressivamente l'attenzione perché costituisce la possibilità di ottenere un prodotto ad alto valore aggiunto a partire da una materia prima di scarto. Tale processo però presenta non poche criticità: prima di tutto la presenza di composti a base di zolfo nella materia prima da processare, che richiederanno processi specifici per il loro abbattimento e, in maniera più rilevante, difficoltà legate alla complessa gestione termica del processo.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Studio dello stato dell'arte

Lo sviluppo di catalizzatori con un'alta attività catalitica, una buona resistenza alla disattivazione e un basso costo è uno dei fattori più importanti per garantire il successo industriale dello steam reforming del biogas; poiché il processo è condotto ad elevate temperature lo scopo principale del catalizzatore non consiste tanto nell'attivazione della reazione a temperature più basse, quanto nel garantire una buona selettività delle reazioni che prevedono la conversione di metano e CO₂ in idrogeno: infatti, come mostrato nell'Equazione 1 possono avvenire contemporaneamente più reazioni ed è fondamentale indirizzarle verso la produzione dell'idrogeno.



La scelta dei catalizzatori per i processi di reforming deve in generale tenere in considerazione tutte le complicazioni illustrate: il catalizzatore deve essere resistente alle alte temperature del processo e particolarmente selettivo per inibire la decomposizione dei reagenti in coke. A tale scopo, sono in corso studi sulle formulazioni catalitiche più promettenti, valutando l'effetto della specie attiva, del supporto e di eventuali promotori.

2.1.1 Scelta della fase attiva

Per i processi di steam reforming, dry reforming, ossidazione parziale e tri reforming del biogas sono stati condotti numerosi studi su diverse formulazioni catalitiche mono- e bimetalliche [1]. I risultati hanno evidenziato che i catalizzatori contenenti metalli nobili sono risultati più attivi e meno propensi alla disattivazione rispetto ai metalli di transizione non nobili i quali, tuttavia, presentano un costo minore.

Hou et al. [2] hanno studiato e confrontato diverse formulazioni monometalliche contenenti diversi metalli nobili (Rh, Ru, Pt, Pd e Ir al 5% in peso supportati su $\alpha-Al_2O_3$) per il dry reforming del biogas alimentando una miscela con un rapporto $CO_2/CH_4 = 1:1$; il catalizzatore a base di Rh è risultato il più attivo e stabile tra le 5 specie nobili. In particolare, gli autori hanno riportato che nei primi 30 minuti di prova l'attività catalitica dei campioni aveva l'ordine $Rh > Ru > Pd > Ir > Pt$, mentre dopo 240 minuti l'attività del palladio è diminuita, registrando un trend $Rh > Ru > Ir > Pd > Pt$. Tale condizione potrebbe essere dovuta al fatto che il catalizzatore a base di Pd/ $\alpha-Al_2O_3$, a differenza degli altri quattro, produce 4.9 mg/ g_{cat} per ora di depositi carboniosi. Pakhare D, Spivey J spiegano nel loro libro "A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts" come, da prove sperimentali, è emerso che, confrontando i risultati ottenuti con catalizzatori a base di metalli nobili, quali Ru-, Rh-, Pt-, con quelli di metalli non nobili, i primi hanno registrato un minor deposito di coke e una maggiore conversione del metano.

Tuttavia, per via della loro economicità, hanno acquisito sempre più attenzione, soprattutto sul panorama industriale, i catalizzatori contenenti metalli non nobili, quali nichel, ferro e cobalto.

Tra questi i più studiati e diffusi a livello industriale sono i catalizzatori a base di Ni [3], i quali sono resistenti alla sinterizzazione, termicamente stabili, e i loro siti attivi permettono elevate conversione del metano e dell'anidride carbonica in presenza di ossigeno e acqua; tuttavia, a causa dei depositi carboniosi, la stabilità del nichel risulta bassa se confrontata con altre specie attive. Per ovviare a tale problema è possibile aggiungere un promotore, un metallo nobile o modificare la dimensione delle particelle del metallo.

Sono diverse le ricerche che sono state condotte su formulazioni catalitiche contenenti Ni: le più importanti per il tri reforming sono mostrate nella Tabella 1, in cui sono evidenziati i risultati ottenuti su diversi supporti come MgO, ZrO₂, Mg-ZrO₂, Mg-CeO₂-ZrO₂, CeO₂-ZrO₂, registrando buone conversioni del metano. Il gruppo di ricerca di Song dimostra come l'attività catalitica, per differenti rapporti di alimentazione $CH_4:CO_2:H_2O:O_2$ e temperature tra i 700 e gli 850 °C, decresce nel seguente ordine in funzione del supporto utilizzato: Ni/MgO > Ni/MgO/CeZrO > Ni/CeO₂ ≈ Ni/ZrO₂ > Ni/CeO₂ > Ni/CeZrO [4]. La massima conversione del metano (87.5%) è stata registrata a 850 °C con un rapporto $H_2/CO = 1.67$.

Tabella 1: Tri reforming del metano su catalizzatori a base di Nichel

Authors	Catalysts	Reaction Conditions	Performance	Stability test
Danilova et al. [58] (2015)	Nickel supported on a porous nickel ribbon with MgO	Feed composition $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2$ 35:23:39:3 GHSV = $62.5 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ $T = 750^\circ\text{C}$	94% CH_4 conversion 90% yield	18 h
Song et al. [12] (2004)	Ni/MgO > Ni/MgO/CeZrO > Ni/CeO ₂ ≈ Ni/ZrO ₂ ≈ Ni/Al ₂ O ₃ (ICI) > Ni/CeZrO	Feed composition $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{O}_2$ (1) 1:1.03:0:0.1; (2) 1:0.81:0.21:0.1; (3) 1:0.56:0.48:0.1; (4) 1:0.28:0.75:0.1; (5) 1:0:1.03:0.1. $T = 700\text{--}850^\circ\text{C}$ CH_4 flow rate = 25 ml/min	$T (^\circ\text{C})$ X_{CH_4} H_2/CO 700 55.6 2.14 750 73.3 1.77 800 81.1 1.72 850 87.0 1.67	5 h
García-Vargas et al. [59] (2014)	(a) Ni/ β -SiC (b) Ni:Ca = 10/1 (c) Ni:Mg = 10/1 (d) Ni:Mg = 2/1 (e) Ni:Mg 1/1	Feed composition $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 1/0.5/0.5/0.1, WHSV = $60,000 \text{ N mL h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, $T = 800^\circ\text{C}$	Average CH_4 conversion (%) (a) 73.7; (b) 95.4; (c) 88.8; (d) 84.7; (e) 97.9; and $\text{H}_2/\text{CO} = 1\text{--}2$	25 h
Lan-jie et al. [60,61] (2012)	Ni-CaO-ZrO ₂ c	Feed composition $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ 1 : 0.5 : 0.375 : 0.25, GHSV = $34,000 \text{ mL}/(\text{h} \cdot \text{g cat.})$. $T = 700^\circ\text{C}$ Effect of calcination ($500\text{--}700^\circ\text{C}$)	Precipitation provoked significant deactivation while pH is not so significant; methane conversion is around 65%–67%	10 h
Singha et al. [62] (2016)	nanocrystalline Ni-ZrO ₂	Feed composition $\text{O}_2:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4:\text{He}$ 1:1.2:1.5:18. GHSV 20,000–400,000 $\text{ml g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. $T = 800^\circ\text{C}$	For 4.8Ni-ZrO ₂ Conversions (%): CH_4 - 98.5; CO_2 - 98.1; H_2O - 98.6 and H_2/CO - 1.99	100 h

Vita et al. [5] hanno condotto delle prove di attività catalitica per una formulazione Ni/CeO₂ al variare del contenuto di Nichel ad una temperatura di 850 °C, una GHSV = 30.000 h^{-1} , per una miscela di CO₂ e CH₄ che simula il biogas, con rapporti $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0.1$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0.3$. I risultati ottenuti nelle prime 6 ore di reazione rimangono all'incirca costanti con una conversione del metano, dell'anidride carbonica, della resa dell'idrogeno e del rapporto H_2/CO che variano rispettivamente da un minimo del 97.35%, 87.82%, 91.15% e 1.33 per un carico di 1.8wt.% Ni/CeO₂ ad un massimo del 99.46%, 90.2%, 96.52% e 1.43 per un carico di 31wt.% Ni/CeO₂. Gli autori hanno anche effettuato prove di stabilità della durata di 150 ore: i catalizzatori con un carico 1.8-7.7 wt.% Ni/CeO₂ hanno mostrato un'attività catalitica costante per tutta la durata della prova; un comportamento simile è stato evidenziato dalla formulazione 17.6 wt.% Ni/CeO₂, con una piccola diminuzione dell'attività verso la fine della prova, all'incirca dopo 140 h di reazione in cui la conversione del

metano e dell'anidride carbonica sono scese dal 99.61% e 90.54% al 98.97% e 89.22%. Infine, se si trascurano le ultime 10h di reazione, l'unico catalizzatore che mostra una leggera perdita di attività catalitica è quello con il maggior carico di Nichel. La stabilità delle diverse formulazioni catalitiche, anche quelle con un elevato carico, è dovuta alla formazione di una soluzione solida per via delle forti interazioni supporto-metallo attivo.

Per aumentare ulteriormente l'attività e la stabilità di un catalizzatore, in particolare quelli a base di nichel, è possibile modificarli aggiungendo metalli nobili in piccole %wt. In tale contesto Li et al. [6] hanno studiato catalizzatori con formulazioni bimetalliche in cui sono stati aggiunti al nichel, individuato come principale fase attiva, diversi metalli nobili. I risultati hanno mostrato che l'aggiunta di Pt e Pd ha avuto effetto, principalmente, sulla riduzione di hot-spots e che piccole aggiunte di Rh e Ru sono state efficienti contro la formazione di depositi carboniosi. Altri metalli nobili, come Ir e Au, hanno avuto effetti assimilabili alle precedenti specie attive.

Tale risultato è stato confermato da Hou et al. [2], che evidenziano in maniera precisa i vantaggi ottenuti sulla riduzione della formazione di coke aggiungendo piccole quantità di Rh ad un catalizzatore a base di nichel supportato su allumina mesoporosa (Yas3-8) e studiando anche l'effetto del carico di rodio sulla formazione di coke e sulla conversione. Il catalizzatore Ni/Yas3-8 ha registrato un'elevata formazione del coke, pari a $17 \text{ mg}_{\text{coke}}/(\text{g}_{\text{cat}}\text{h})$ con conversioni del metano e dell'anidride carbonica rispettivamente del 62 e 68.4 % a 800 °C. Al contrario, i catalizzatori con formulazione Rh-Ni/ Yas3-8 non hanno prodotto depositi carboniosi quando il rapporto Rh/Ni > 1. Inoltre, grazie all'effetto sinergico tra il rodio e il nichel, la stabilità e l'attività catalitica è aumentata in maniera rilevante all'aumentare del carico di rodio, riportando una conversione del metano all'80% per la formulazione con il 5%wt. di Rh.

Un'ulteriore analisi è fornita da Luna et al [7] i quali hanno studiato i benefici dell'aggiunta del Rh su catalizzatori Ni/ Al_2O_3 al fine di condurre la reazione di steam reforming a basse temperature, 500-600 °C; fissato il carico di Ni al 10 %wt è stato fatto variare il carico di Rh (0.05, 0.10, 0.20 %wt.) e i risultati delle analisi di caratterizzazione e delle prove di attività catalitica sono stati confrontati con il catalizzatore monometallico a base di Ni. L'analisi di riduzione in programmata di temperatura condotta fino a 800 °C ha evidenziato una maggior riducibilità del catalizzatore con l'aggiunta del Rh, il quale favorisce la dispersione del nichel sul supporto aumentando il numero di siti attivi che saranno disponibili ai gas reagenti. In seguito, sono state condotte delle prove di attività su due miscele con un rapporto $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ pari a 1.25 e 3 alla temperatura di 600 °C: i catalizzatori con il contenuto di rodio più elevato sono risultati i migliori in termini di conversione del metano, dell'anidride carbonica e del rapporto CO/H_2 , con valori prossimi a quelli di equilibrio.

Morales-Cano et al. [8] hanno studiato il ruolo di alcuni metalli nobili, Ru, Ir, Rh, sulle proprietà strutturali e il comportamento catalitico del catalizzatore Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ per lo steam reforming del metano. In particolare, è stata data grande attenzione al miglioramento della resistenza alla sinterizzazione dei cristalli di nichel in seguito all'aggiunta di metalli nobili. A questo scopo, le prove di attività catalitica sono state condotte a 500 °C, sia sul catalizzatore ridotto a 500 °C, che sul catalizzatore esausto in seguito ad un trattamento condotto a 800 °C ed a una pressione parziale dell'acqua di 22 barg per simulare le condizioni industriali di esposizione a lungo termine che potrebbero portare alla sinterizzazione.

Črnivec et al. hanno preparato catalizzatori bimetallici Ni-Co supportati su $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ (80/20) con differenti metodi di preparazione e carichi di nichel (3-6-12-18 % wt.) per la reazione di dry reforming [9]. I catalizzatori contenenti particelle di metalli attivi più piccole di 6 nm hanno mostrato una resistenza maggiore alla formazione superficiale di coke; al contrario, i cristalli con dimensioni maggiori hanno registrato un maggior accumulo di carbonio a causa della deidrogenazione del metano.

2.1.2 Effetto e scelta del supporto

La maggior parte dei catalizzatori è costituita da una o più specie attive, generalmente metalli, e un supporto: questo svolge diverse funzioni importanti per l'attività di un catalizzatore. In primo luogo, permette la dispersione del metallo che funge da specie attiva per la catalisi: il supporto infatti è generalmente costituito da un ossido poroso, che dunque ha una più o meno elevata area superficiale, su cui possono disperdersi e depositarsi i metalli; in secondo luogo, il supporto interagisce con il metallo andando a "fissare" le particelle metalliche e impedendone quindi il *sintering*.

I supporti più utilizzati risultano inattivi da soli, ma prendono parte alla reazione quando interagiscono con i siti dei metalli attivi (meccanismo bi-funzionale) [10]. Un esempio di meccanismo bi-funzionale è descritto da Ferreira-Aparicio et al. [10] i quali hanno studiato il dry reforming del metano su due catalizzatori a base di rutenio supportati su silice e γ -allumina. L'attivazione dei reagenti (CO_2 e CH_4), per il catalizzatore Ru/SiO_2 , avviene sulla superficie del rutenio. Tuttavia, a causa della decomposizione del metano e dunque della riduzione dei siti metallici attivi, viene impedita la dissociazione del diossido di carbonio e indotta una rapida disattivazione del catalizzatore. L'utilizzo del supporto di allumina permette un percorso alternativo per l'attivazione della CO_2 , in cui questa prima si dissocia in diversi intermedi di reazione sulla superficie del supporto, per poi, infine, decomporsi nuovamente e liberare monossido di carbonio. In tale meccanismo bi-funzionale i gruppi ossidrilici giocano un ruolo fondamentale inducendo nel catalizzatore una maggior stabilità dovuta ad un'elevata riduzione dei depositi carboniosi.

In una reazione chimica, l'efficacia di un catalizzatore può essere legata anche ad altre importanti proprietà fisico-chimiche del supporto, come la basicità (tipica dei supporti CaO , La_2O_3 e MgO), la capacità di accumulo dell'ossigeno (CeO_2 , $CeO_2 - ZrO_2$ e TiO_2) e la riducibilità (CeO_2 , ZrO_2) le quali spiegano l'importanza della scelta di un supporto. Questo può avere influenza sulla resistenza alla formazione di coke, sull'attività e sulla stabilità del catalizzatore. In particolare, la scelta di un supporto basico permette di ridurre la formazione di coke e aumentare la sua stabilità; inoltre, l'aumento della basicità di un catalizzatore accelera l'attivazione dell'anidride carbonica, leggermente acida, che ossida il carbonio superficiale. Un secondo fattore che contribuisce all'attivazione della CO_2 , in aggiunta alla basicità di un catalizzatore, è legato alla capacità di un supporto di immagazzinare ossigeno. Infatti, le aree "povere di ossigeno" nei supporti sono potenziali siti attivi per l'adsorbimento e l'attivazione dell'anidride carbonica e per la scissione del legame $C=O$; l'ossigeno liberato dalla CO_2 aumenta il numero degli atomi di ossigeno mobile sulla superficie catalitica. L'ossigeno mobile ossida gli atomi di carbonio presenti sulla superficie del catalizzatore in monossido di carbonio e forma specie intermedie di carbonato sul supporto basico, comportando una significativa riduzione del deposito carbonioso [11].

Lercher et al. hanno studiato l'attivazione della CO_2 per la reazione di dry reforming su catalizzatori a base di platino [12- 14] dimostrando che il metano adsorbito sui siti attivi reagisce con le specie di carbonato attivate dalla CO_2 sul supporto in prossimità delle particelle del metallo. In aggiunta, si enfatizza il ruolo svolto dal supporto, sottolineando la bassa attività del platino nero e del Pt/SiO_2 , i quali sono incapaci di produrre carbonati sul supporto. Successivamente sono state condotte delle prove su catalizzatori Pt/Al_2O_3 e Pt/ZrO_2 in cui il coke ha mostrato un'elevata reattività, confermando così la capacità della ZrO_2 di attivare l'anidride carbonica su siti "poveri" di ossigeno. Ulteriori studi sono forniti da Shaobin Wang [15], in cui catalizzatori a base di nichel sono stati supportati su $\gamma-Al_2O_3$, CeO_2 e $CeO_2-Al_2O_3$ e testati per il reforming di metano e anidride carbonica. I catalizzatori $Ni/CeO_2-Al_2O_3$ sono quelli che hanno mostrato una miglior performance catalitica; in particolare, la ceria impiegata come supporto unico ha prodotto forti interazioni metallo-supporto (SMSI), le quali hanno portato ad una riduzione dell'attività catalitica anche se contestualmente hanno permesso una riduzione dei depositi carboniosi. Invece, l'impiego della ceria come promotore nel catalizzatore $Ni/\gamma-Al_2O_3$ ha permesso di registrare effetti positivi sull'attività catalitica, sulla stabilità e sulla riduzione di depositi carboniosi. Infatti, l'aggiunta della CeO_2 come promotore riduce le forti interazioni chimiche tra il nichel e il supporto (in questo caso $\gamma-Al_2O_3$) permettendo una maggior dispersione superficiale e un aumento della riducibilità della fase attiva; la maggior stabilità catalitica e la minor tendenza a formare coke, sono state attribuite alle proprietà ossidanti dell'ossido di cerio.

Zhu et al. [16] hanno preparato catalizzatori $Ni-Ce/SiO_2$ con diverse condizioni di calcinazione e hanno dimostrato come queste influenzino lo stato iniziale di ossidazione della $CeO_2(Ce^{3+}/Ce^{4+})$. Si evidenzia

un'ulteriore volta come l'attività e la mobilità dell'ossigeno superficiale contribuisca alla gassificazione del coke.

Durante la preparazione di un catalizzatore, l'ossido di metallo presente inizialmente sulla superficie dopo lo step di calcinazione deve essere ridotto in forma metallica; dunque, la riducibilità di un metallo influenza in maniera significativa il numero di siti attivi sui quali i reagenti potranno adsorbire. Spesso la riducibilità del metallo è limitata se non si presta attenzione alla scelta del supporto in quanto forti interazioni metallo-supporto causano una diminuzione della riducibilità del metallo e grandi aree della superficie in cui non sono presenti siti attivi; tutto questo si traduce in una minor attività del catalizzatore.

2.2 Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori in polvere

Nell'ambito del progetto, sono stati preparati, caratterizzati e testati in varie condizioni operative una serie di catalizzatori mono- e bi-metallici allo scopo di verificarne l'attività catalitica per la reazione di reforming del biogas. Nickel e cobalto in vari carichi sono stati selezionati come fasi attive, mentre la scelta di un supporto idoneo è ricaduta sull'ossido di cerio, essendo note le sue proprietà basiche che permettono di limitare in maniera sensibile la formazione di coke [17]. In alcuni casi, metalli nobili quali rutenio, rodio e platino sono stati aggiunti come promotori per l'attività catalitica.

I catalizzatori in polvere sono stati tutti preparati seguendo il metodo dell'impregnazione: il supporto, preventivamente calcinato, viene aggiunto ad una soluzione contenente il sale precursore del metallo da depositare (nello specifico, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fornito da StremChemicals e $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co}$ fornito da Sigma Aldrich); la soluzione è messa in agitazione ad 80°C e portata a secco. Il catalizzatore viene successivamente essiccato per una notte a 120°C e calcinato nuovamente. Per i catalizzatori bimetallici, l'intera procedura è stata eseguita due volte, impregnando le specie attive in due step successivi. Per i precursori dei metalli nobili, sono stati impiegati: PtCl_4 , $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, e RhCl_3 , tutti forniti da Sigma Aldrich.

Le temperature di calcinazione sono state diverse a seconda dei range di temperatura in cui è stato scelto di testare i catalizzatori: per i catalizzatori a base di cobalto, impiegati a bassa temperatura, la calcinazione è stata eseguita a 600°C; diversamente, i campioni mono e bimetallici a base di nickel sono stati calcinati a 900°C in quanto sono stati testati fino alla temperatura di 800°C.

In ultima analisi, è stato preparato un catalizzatore a base di nickel con un supporto a base di CeO_2 depositata su Al_2O_3 , al fine di combinare le proprietà di elevata area superficiale dell'allumina e la basicità della ceria; in prospettiva, questo supporto è stato scelto anche perché l'allumina permette di ottenere una migliore adesione ai supporti strutturati rispetto alla ceria [18].

L'elenco dei catalizzatori preparati, illustrante la sigla con cui sono identificati all'interno del testo e la relativa formulazione, è riportato in Tabella 2.

Tabella 2: Elenco dei catalizzatori e relativa formulazione impiegati in questo studio

Formulazione	Specie attiva/e (carico % in peso)	Supporto	Temperatura di calcinazione (°C)
5Ni/CeO ₂	Ni (5%)	CeO ₂	900
10Ni/CeO ₂	Ni (10%)	CeO ₂	900
0.5Ru-5Ni/CeO ₂	Ni(5%) Ru(0.5%)	CeO ₂	900
0.5Rh-5Ni/CeO ₂	Ni(5%) Rh(0.5%)	CeO ₂	900
0.5Pt-5Ni/CeO ₂	Ni(5%) Pt(0.5%)	CeO ₂	900
5Co-5Ni/CeO ₂	Ni(5%) Co(5%)	CeO ₂	900
5Co/CeO ₂	Co (5%)	CeO ₂	600
7Co/CeO ₂	Co (7%)	CeO ₂	600
10Co/CeO ₂	Co (10%)	CeO ₂	600
20Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Ni (20%)	CeO ₂ /Al ₂ O ₃	900

I catalizzatori in polvere sono stati testati all'interno di un reattore tubolare in AISI 316L, dal diametro interno di 10 mm e lunghezza pari a 320 mm. Il reattore è alloggiato orizzontalmente all'interno di un forno a tre zone riscaldanti che assicura un controllo della temperatura ottimale, mentre il monitoraggio della temperatura di reazione è eseguito mediante una termocoppia collocate in corrispondenza della sezione di uscita del letto catalitico. Il vapore necessario alla reazione è alimentato al sistema mediante una corrente di acqua liquida che viene vaporizzata all'interno di una serpentina collocata nel reattore, come raffigurato nel rendering in Figura 1.

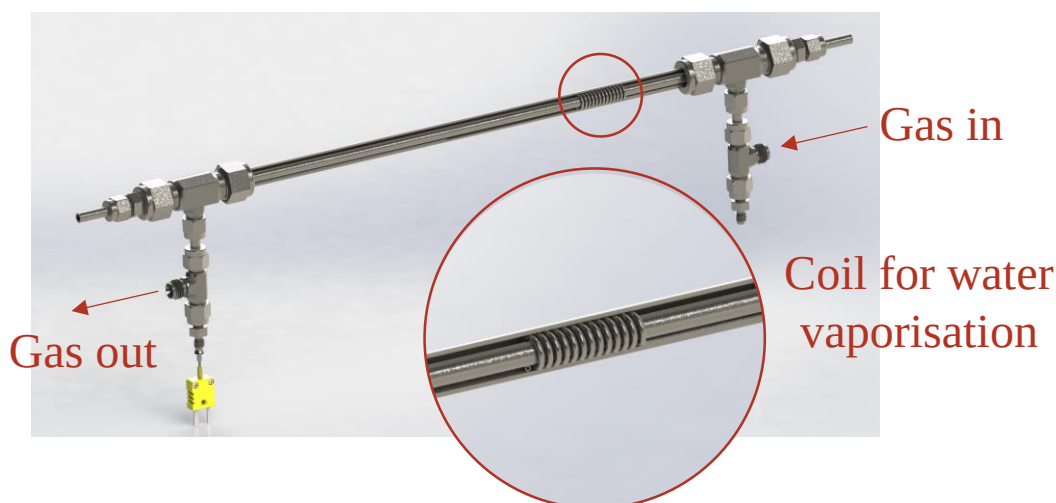


Figura 1: Rendering del reattore utilizzato per le prove sperimentali

La corrente di prodotti è analizzata in continuo su base secca mediante uno spettrometro di massa (Hiden Analytical QGA), monitorando i rapporti M/Z 2, 15, 28, 40, 44 corrispondenti rispettivamente a idrogeno, metano, monossido di carbonio, argon e anidride carbonica, operando l'opportuna correzione di interferenze e risposte per ogni specie.

Lo schema dell'impianto in cui sono stati effettuati i test di attività catalitica è riportato in Figura 2.

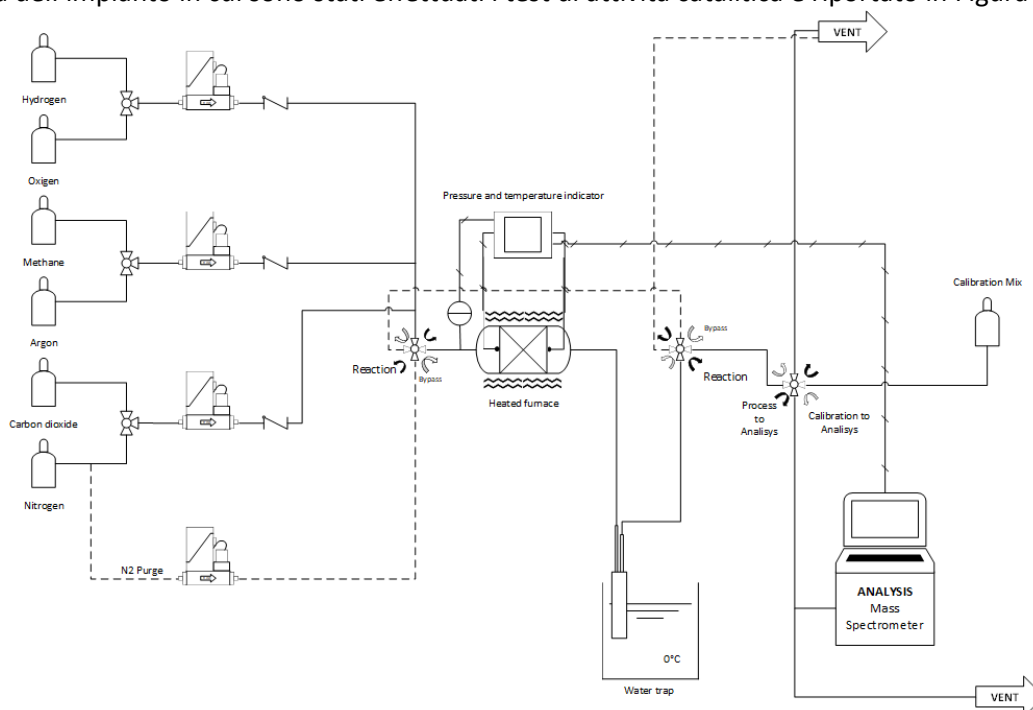


Figura 2: Schema dell'impianto utilizzato per le prove sperimentali

I catalizzatori selezionati per questo studio sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche.

Le proprietà tessiturali dei catalizzatori sono state valutate mediante analisi dell'area superficiale, determinata con l'equazione BET a seguito di test di adsorbimento/desorbimento di azoto a 77K, eseguiti con lo strumento Sorptometer Mod. Kelvin 1040 (Costech International, Milano).

Le proprietà di riducibilità dei campioni sono state valutate mediante riduzione in programmata di temperatura (TPR) eseguita *in situ* con una rampa di 10°C/min fino alla temperatura di completa riduzione degli ossidi delle specie attive. Tale analisi è stata eseguita prima di ogni test di attività catalitica, e pertanto può essere considerata la procedura di attivazione dei catalizzatori.

Gli XRD sono stati eseguiti mediante diffrattometro D8 Advance (Bruker, Milano) usando una sorgente Cu α (30 kV; 40 mA) nel range 2θ di 20-80 (Stp = 737; Stp size = 0.0814; t/Stp = 0.5 s).

2.3 Caratterizzazione dei catalizzatori

L'area superficiale specifica per tutti i catalizzatori oggetto di studio è riportata in Figura 3. I campioni sono suddivisi per temperatura di calcinazione. Come si può osservare, questa è un parametro determinante per i catalizzatori a base di ceria: infatti, in generale tutti i campioni calcinati a 900°C hanno un'area superficiale sensibilmente più bassa rispetto a quelli calcinati a 600°C. Il forte decremento dovuto alla calcinazione ad elevata temperatura limita sicuramente la dispersione della specie attiva depositata: l'eventuale formazione di cluster metallici andrebbe a ridurre il numero di siti attivi disponibili per la reazione, e di conseguenza l'attività catalitica risulterebbe ridotta. Una notevole differenza si osserva invece per il catalizzatore supportato su $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: tale campione, grazie alla presenza dell'allumina ad alta area nel supporto, nonostante le elevate temperature di calcinazione e un carico di nickel del 20%, conserva un'area superficiale specifica paragonabile a quella dei catalizzatori supportati su ceria e calcinati a 600°C: questo suggerisce la possibilità di una più rilevante attività catalitica, frutto della combinazione di una migliore dispersione e di un carico di specie attiva più elevato.

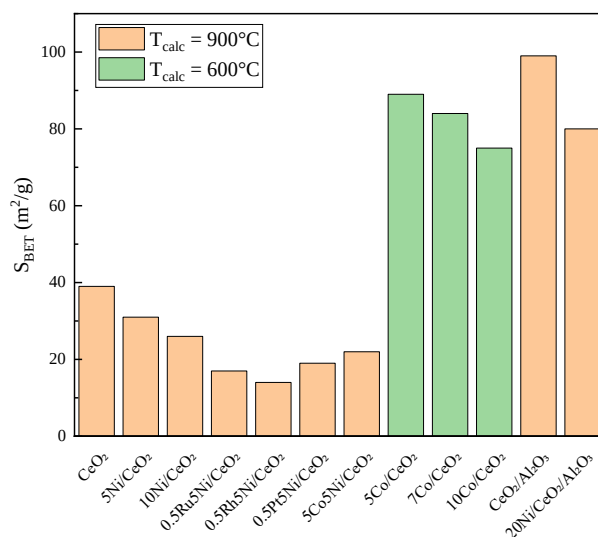


Figura 3: Area superficiale (metodo BET) per i catalizzatori in polvere riportati in questo studio

I risultati della riduzione in programmata di temperatura sono riportati in Figura 4 per i catalizzatori a base di cobalto, in Figura 5 per i catalizzatori bimetallici a base di nickel, e in Fig. 6 per il catalizzatore Ni/CeO₂/Al₂O₃.

Per quanto riguarda i catalizzatori Co/CeO₂, nei profili di riduzione si può osservare la riduzione in due step dell'ossido di cobalto, che si riduce dapprima da Co₃O₄ a CoO e successivamente da CoO a Co⁰ [19]: l'intensità di questi picchi di riduzione è legata alla quantità di cobalto presente sul catalizzatore. In particolare si può osservare che un aumento nel carico di cobalto determina anche una più semplice riduzione del catalizzatore: infatti, nello specifico il primo picco di riduzione risulta shiftato a temperature

più basse; questo può essere dovuto al fatto che una piccola parte di cobalto si organizza sulla superficie del catalizzatore come ossido in bulk, e risulta quindi più facilmente riducibile rispetto all'ossido legato al supporto.

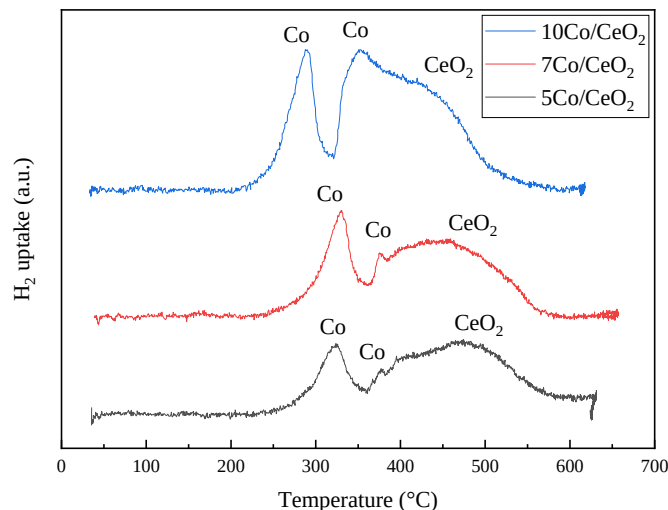


Figura 4: Profili di riduzione per i catalizzatori Co/CeO₂

Per quanto riguarda invece i catalizzatori a base di Nickel, è possibile osservare in particolar modo che la presenza di un secondo metallo nella formulazione non modifica le proprietà di riducibilità dell'ossido di nickel presente sulla superficie, suggerendo che la seconda specie attiva si lega in maniera indipendente al supporto, non interagendo con il nickel precedentemente depositato. Per quanto riguarda il catalizzatore Co-Ni/CeO₂ non è possibile distinguere due picchi distinti per la riduzione degli ossidi, in quanto la temperatura di riduzione è molto prossima: tuttavia, la presenza del cobalto si osserva dalla maggiore intensità del picco di riduzione ottenuto intorno ai 320°C.

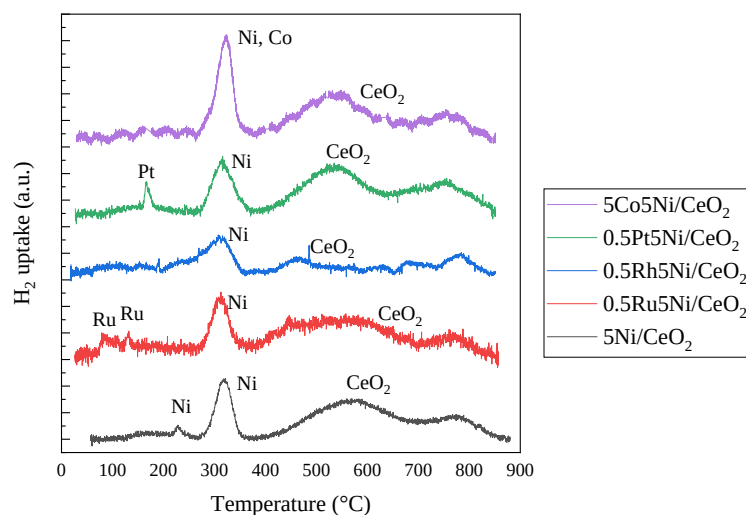


Figura 5: Profili di riduzione per i catalizzatori Ni/CeO₂

Per quanto riguarda il catalizzatore 20Ni/CeO₂/Al₂O₃, si può osservare la riduzione del nickel ad una temperatura superiore ai 400°C, che suggerisce un'interazione più forte tra il nickel e il supporto rispetto a quella che si era ottenuta tra il nickel e la sola ceria. Questo aspetto è particolarmente positivo in termini di resistenza ai fenomeni di sintering, essendo la mobilità della specie attiva più limitata grazie al più forte legame con il supporto.

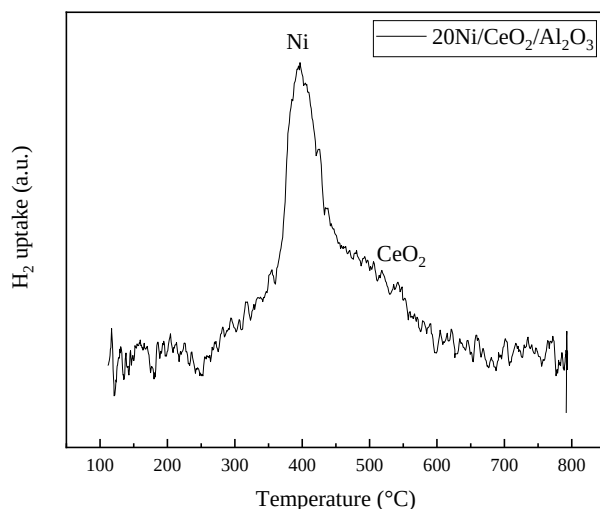


Figura 6: Profilo di riduzione del catalizzatore 20Ni/CeO₂/Al₂O₃

2.4 Screening delle fasi attive nel reforming del biogas

Le prove di screening preliminare dei catalizzatori possono essere suddivise sulla base della specie attiva utilizzata e delle condizioni operative impiegate.

Test catalitici in condizioni di dry reforming del biogas (rapporti di alimentazione CO₂:CH₄ = 1:1, Ar:CH₄ = 2:1) sono stati effettuati su catalizzatori a basso contenuto di cobalto, verificando l'eventuale effetto del carico metallico in un range 5-10% in peso di fase attiva. Le condizioni operative di questi test hanno previsto pressione atmosferica (0.1 MPa) e una velocità spaziale pari a 12 NL_{BIOGAS}(h·g_{CAT})⁻¹. Come si può osservare, l'incremento nel carico di cobalto non produce un miglioramento apprezzabile delle performance catalitiche dei campioni investigati. Inoltre, le condizioni di dry reforming sono particolarmente svantaggiose anche dal punto di vista termodinamico, sia in termini di conversione dei reagenti che in termini di idrogeno prodotto.

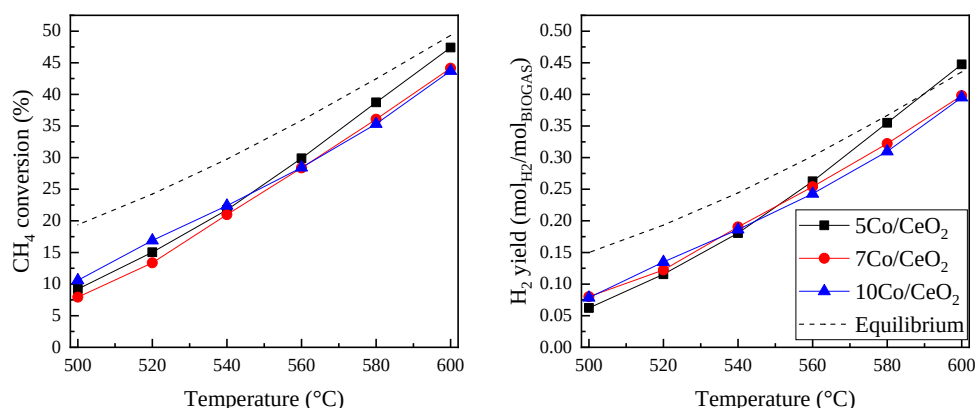


Figura 7: Screening preliminare dei catalizzatori Co/CeO₂. Condizioni operative: CH₄:CO₂:Ar = 1:1:2; GHSV = 12 NL(hg)⁻¹; P = 0.1 MPa

Per questo motivo, test catalitici in condizioni di steam reforming ossidativo di biogas (rapporti di alimentazione CO₂:CH₄ = 2:3, H₂O:CH₄ = 1 e O₂:CH₄ = 0.17) sono stati effettuati su catalizzatori a basso contenuto di nickel, promossi con l'aggiunta di una piccola quantità di metallo nobile (0.5% in peso) e con l'aggiunta di cobalto (1:1 in peso rispetto al nickel). Le condizioni operative di questi test hanno previsto

pressione atmosferica (0.1 MPa) e una velocità spaziale pari a $60 \text{ NL}_{\text{BIOGAS}}(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{CAT}})^{-1}$. Considerate le condizioni più favorevoli di questo sistema di reazione, i catalizzatori sono stati stressati utilizzando una velocità spaziale più elevata.

I risultati sono riportati in Figura 8. Come si può osservare, con la sola eccezione del campione dopato con rodio, tutte le formulazioni proposte hanno mostrato un'elevata attività catalitica in tutto il range di temperatura investigato, con uno shift nella temperatura di approccio all'equilibrio compreso tra i 50 e i 100°C, a seconda del campione. Come risultato di questo primo screening, è possibile osservare che il campione Ru-Ni/CeO₂ è la formulazione più promettente nelle condizioni investigate.

Tuttavia, l'aggiunta di un secondo metallo alla formulazione non porta a incrementi di attività catalitica così importanti da giustificare l'impiego: un carico maggiore della stessa fase attiva potrebbe portare allo stesso risultato, con risparmio in termini di tempo di preparazione del catalizzatore e anche costo del sale precursore, se si considerano i metalli nobili.

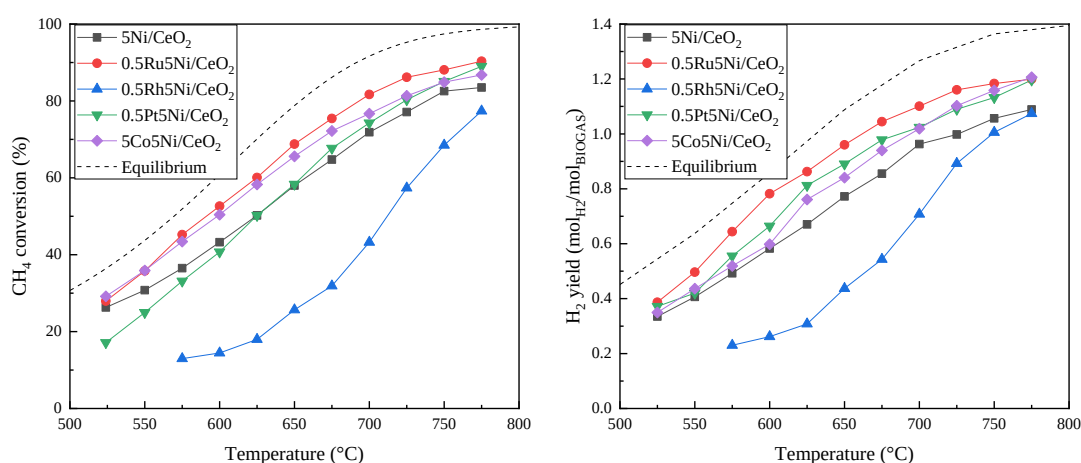


Figura 8: Screening preliminare sui catalizzatori Me-Ni/CeO₂. Condizioni operative: CO₂:CH₄ = 2:3, H₂O:CH₄ = 1 e O₂:CH₄ = 0.17; GHSV = 60 NL(hg)⁻¹; P = 0.1 MPa

Per questo motivo, un catalizzatore con un carico più elevato di nickel (10% in peso) è stato preparato, testato, e comparato con il corrispondente campione a basso carico (5Ni/CeO₂). Come si può osservare dalla Figura 9, l'aumento del carico di nickel migliora l'attività catalitica ad elevata temperatura. In queste condizioni, l'effetto cinetico è il più rilevante e la dispersione della specie attiva è meno influente. A bassa temperatura invece, l'effetto della dispersione della specie attiva comincia ad essere più rilevante, e questo si traduce nell'inversione delle curve di conversione quando la temperatura scende al di sotto dei 600°C: pertanto, questo risultato suggerisce che una più adeguata dispersione del metallo è strettamente necessaria, se si vuole lavorare a basse temperature ed elevati carichi, per favorire l'attività catalitica.

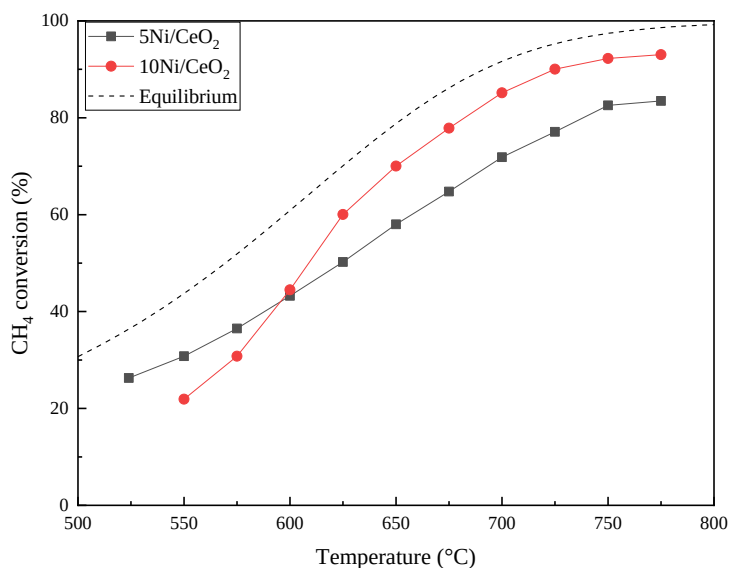


Figura 9: Effetto del carico di nickel in catalizzatori Ni/CeO₂. Condizioni operative: CO₂:CH₄ = 2:3, H₂O:CH₄ = 1 e O₂:CH₄ = 0.17; GHSV = 60 NL(hg)⁻¹; P = 0.1 MPa

Allo scopo di migliorare la dispersione della specie attiva, per consentire di lavorare con carichi di metallo più elevati, è stato messo a punto un supporto *ad-hoc* in cui la ceria è stata ottenuta a partire dalla deposizione di un precursore del cerio su allumina. In questo modo, la dispersione della specie attiva è prevalentemente data dal *core* di allumina, ma si conservano gli effetti benefici della presenza della ceria. I risultati dell'analisi dell'area superficiale specifica effettuata su questo catalizzatore hanno dimostrato l'ottenimento di un'area più elevata rispetto ai catalizzatori supportati su ceria precedentemente preparati, a dimostrazione dell'effetto benefico dell'allumina.

Tale catalizzatore è stato preparato con un carico di nickel del 20% (in peso rispetto al supporto CeO₂/Al₂O₃) e testato in condizioni di bassa temperatura (T<600°C); la velocità spaziale è stata variata nel range 30-60 NL_{BIOGAS}(h·g_{CAT})⁻¹, equivalenti a 7500-22500 h⁻¹. Le prove sono state condotte a pressione atmosferica, con rapporti di alimentazione CO₂:CH₄ = 1, H₂O:CH₄ = 2.5 e Ar:CH₄ = 0.5.

I risultati ottenuti nell'intero range 400-600°C a 7500 h⁻¹ sono riportati in Figura 10. Come si può osservare, il catalizzatore si è dimostrato estremamente attivo anche a bassa temperatura, lavorando in condizioni di equilibrio fino a 550°C. Questo è un aspetto particolarmente importante, considerando che nessuna altra formulazione testata fino a questo momento, nelle diverse condizioni, aveva raggiunto l'equilibrio termodinamico previsto dal sistema.

Questo risultato dimostra l'importanza che la dispersione e la stabilizzazione della specie attiva depositata sul supporto hanno rispetto all'attività del catalizzatore. In questo caso specifico, è stato possibile raggiungere un carico del 20% per favorire l'attività catalitica a bassa temperatura senza peggiorare in maniera sensibile la dispersione del nickel sul supporto.

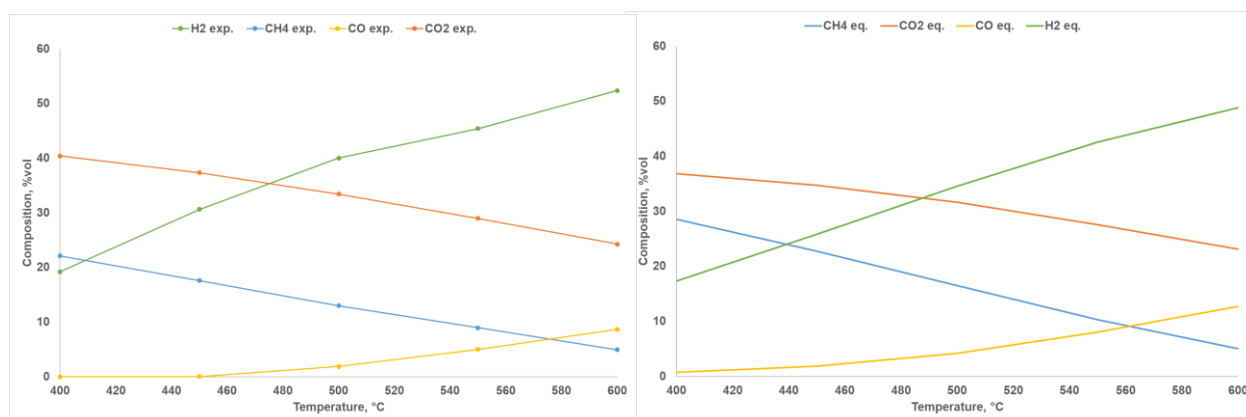


Figura 10: Confronto tra composizione sperimentale (sx) e di equilibrio (dx) della corrente di reforming del biogas al variare della temperatura su catalizzatore 20Ni/CeO₂/Al₂O₃. Condizioni operative: CO₂:CH₄ = 1, H₂O:CH₄ = 2.5 e Ar:CH₄ = 0.5; GHSV = 7500 h⁻¹; P = 0.1 MPa

I test condotti a velocità spaziali più elevate hanno fornito il risultato atteso di un peggioramento dell'attività catalitica, soprattutto in termini di resa ad idrogeno, e tuttavia i valori ottenuti sono ancora soddisfacenti se si considerano le basse temperature in gioco.

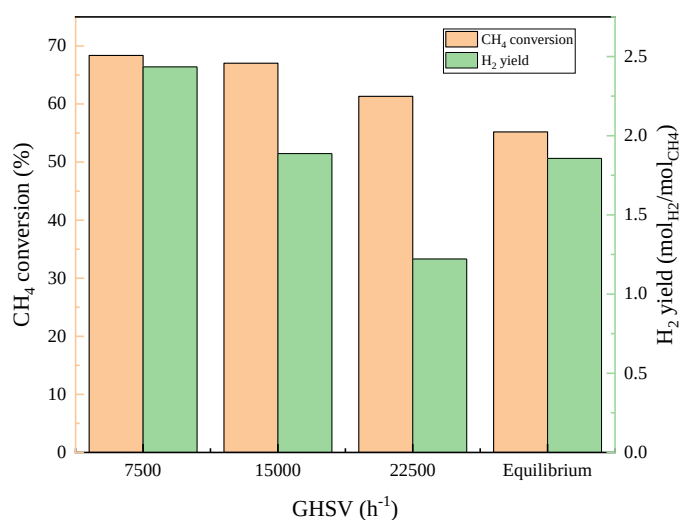


Figura 11: Reforming del biogas a bassa temperatura su catalizzatore 20Ni/CeO₂/Al₂O₃: effetto della variazione di GHSV. Condizioni operative: CO₂:CH₄ = 1, H₂O:CH₄ = 2.5 e Ar:CH₄ = 0.5; P = 0.1 MPa

2.5 Preparazione del catalizzatore strutturato

Quale esempio di carrier per la preparazione del catalizzatore strutturato è stato scelto un monolite in carburo di silicio (SiC). La procedura di preparazione del catalizzatore strutturato è stata articolata in due fasi: (i) deposizione di uno strato di washcoat a base di CeO₂/Al₂O₃ sulla superficie del monolite tramite la procedura del washcoating, (ii) dispersione della fase attiva sul layer di washcoat mediante impregnazione. In particolare, il carico di washcoat ottenuto è del 20% in peso rispetto al peso del monolite, mentre il carico di Ni è del 20% in peso rispetto al washcoat. Nella Figura 12 è possibile osservare una foto del campione preparato ed un ingrandimento di uno dei canali: è evidente la deposizione anche all'interno dei canali.

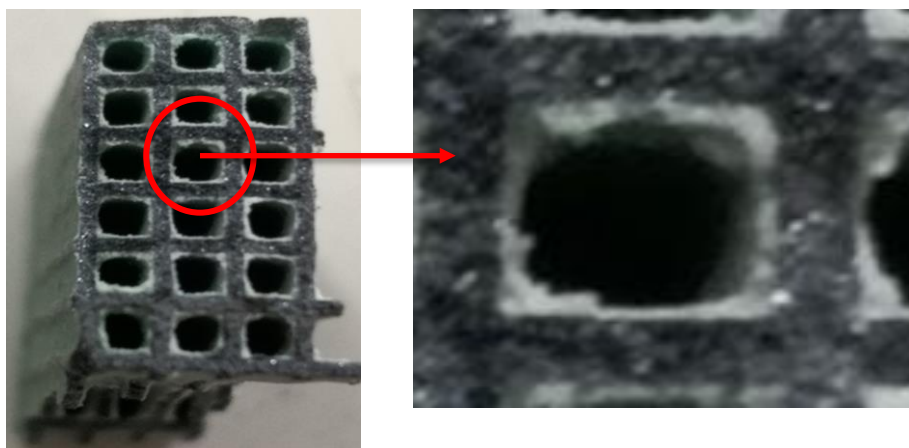


Figura 12: 20Ni/CeO₂-Al₂O₃ su monolite in SiC

Nella prossima annualità il catalizzatore strutturato sarà caratterizzato e testato nella reazione di reforming del biogas a bassa temperatura, ed i risultati saranno confrontati con il catalizzatore in polvere.

3 Conclusioni

Tra i vari catalizzatori a base di Ni e Co preparati e testati, la formulazione più promettente nelle condizioni investigate, sia di steam che di dry reforming, è risultata quella 20Ni/CeO₂-Al₂O₃. Tale catalizzatore è stato preparato con un carico di nickel del 20% (in peso rispetto al supporto CeO₂/Al₂O₃) e testato in condizioni di bassa temperatura ($T < 600^{\circ}\text{C}$); la velocità spaziale è stata variata nel range 30-60 $\text{NL}_{\text{BIOGAS}}(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{CAT}})^{-1}$, equivalenti a 7500-22500 h^{-1} . Le prove sono state condotte a pressione atmosferica, con rapporti di alimentazione $\text{CO}_2:\text{CH}_4 = 1$, $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 2.5$ e $\text{Ar}:\text{CH}_4 = 0.5$.

I risultati ottenuti nell'intero intervallo di temperatura 400-600°C a 7500 h^{-1} hanno evidenziato che il catalizzatore è estremamente attivo anche a bassa temperatura, lavorando in condizioni di equilibrio fino a 550°C. Questo è un aspetto particolarmente importante, considerando che nessuna altra formulazione testata fino a questo momento, nelle diverse condizioni, aveva raggiunto l'equilibrio termodinamico previsto dal sistema. Questo risultato dimostra l'importanza che la dispersione e la stabilizzazione della specie attiva depositata sul supporto hanno rispetto all'attività del catalizzatore. In questo caso specifico, è stato possibile raggiungere un carico del 20% per favorire l'attività catalitica a bassa temperatura senza peggiorare in maniera sensibile la dispersione del nickel sul supporto.

Questa formulazione catalitica è stata poi deposta con successo su un monolite in carburo di silicio, il quale verrà caratterizzato e testato nell'annualità successiva.

Riferimenti bibliografici

1. M. Schma, F. S. Toniolo, C. E. Kozonoe, "Perspective of catalysts for (Tri) reforming of natural gas and flue gas rich in CO₂", *Applied Catalysis A: General* Volume 568 (2018), 23 – 42. Doi: 10.1016/j.apcata.2018.09.017
2. Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima, "Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts". *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006), 555 – 561. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.06.010
3. B. Abdullah, N.A.A. Ghani, D.V.N. Vo, "Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts", *J. Clean. Prod.* 162 (2017), 170 – 185. Doi: 10.1016/j.jclepro.2017.05.176
4. S. Chunshan, P. Wei, "Try Reforming of Methane: A Novel Concept for Synthesis of Industrially Useful Synthesis Gas with Desired H₂/CO Ratios Using CO₂ in Flue Gas of Power Plants without CO₂ Separation", *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 49 (2004), 128 – 131

5. A. Vita, L. Pino, F. Cipitì, M. Laganà, V. Recupero, "Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over NiCeO₂ catalysts: Optimal operative condition and effect of nickel content", *Fuel Processing Technology* 127 (2014), 47 - 58. Doi: 10.1016/j.fuproc.2014.06.014
6. D. Li, Y. Nakagawa, K. Tomishige, "Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals", *Applied Catalysis A: General*, 408 (2011), 1 - 24. Doi: 10.1016/j.apcata.2011.09.018
7. E. Castro Luna, A.M. Becerra, M.I. Dimitrijewits, "Methane steam reforming over rhodium promoted Ni/Al₂O₃ catalysts", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 67 (2) (1999), 247 - 252. Doi: 10.1007/BF02475767
8. F. Morales-Cano, L.F. Lundegaard, R.R. Tiruvalam, H. Falsig, M.S. Skjøth-Rasmussen, "Improving the sintering resistance of Ni/Al₂O₃ steam-reforming catalysts by promotion with noble metals", *Appl. Catal. A Gen.* 498 (2015), 117–125.
9. I.G. Osojnik Črnivec, P. Djinović, B. Erjavec, A. Pintar, "Effect of synthesis parameters on morphology and activity of bimetallic catalysts in CO₂–CH₄ reforming", *Chem. Eng. J.* 207–208 (2012), 299 – 307. Doi: 10.1016/j.cej.2012.06.107
10. P. Ferreira-Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, J.A. Anderson, A. Guerrero-Ruiz, "Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts", *Appl. Catal. A: Gener.* 202 (2), 183 - 196. Doi: 10.1016/S0926-.
11. P. Djinovic, J. Batista, A. Pintar, "Efficient catalytic abatement of greenhouse gases: Methane reforming with CO₂ using a novel and thermally stable Rh–CeO₂ catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy* 37-3 (2012), 2699 – 2707. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.10.107
12. J.H. Bitter, K. Seshan, J.A. Lercher, "The State of Zirconia Supported Platinum Catalysts for CO₂/CH₄ Reforming", *JOURNAL OF CATALYSIS* 171 (1997), 279 – 286.
13. J.H. Bitter, K. Seshan, J.A. Lercher, "On the contribution of X-ray absorption spectroscopy to explore structure and activity relations of Pt/ZrO₂ catalysts for CO₂/CH₄ reforming", *Topics in Catalysis* 10 (2000), 295–305. Doi: 10.1023/A:1019149025242
14. K. Nagaoka, K. Seshan, J.A. Lercher, K. Aika, "Activation mechanism of methane-derived coke (CH_x) by CO₂ during dry reforming of methane – comparison for Pt/Al₂O₃ and Pt/ZrO₂", *Catalysis Letters* 70 (2000), 109 – 116. Doi:10.1023/A:1018877032022
15. S.B. Wang, G.Q. Lu, "Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide", *Applied Catalysis B: Environmental* 19 (1998), 267 – 277. Doi: 10.1016/S0926-3373(98)00081-2
16. J. Zhu, X. Peng, L. Yao, X. Deng, H. Dong, D. Tong, "Synthesis gas production from CO₂ reforming of methane over Ni–Ce/SiO₂ catalyst: The effect of calcination ambience", *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013), 117 - 126.
17. S. Renda, A. Ricca, V. Palma, "Coke-Resistant Rh and Ni Catalysts Supported on γ-Al₂O₃ and CeO₂ for Biogas Oxidative Steam Reforming", *Chemistry proceedings*, 2 (2020), doi:10.3390/ECCS2020-07588.
18. V. Palma, E. Meloni, S. Renda, M. Martino, "Catalysts for Methane Steam Reforming Reaction: Evaluation of CeO₂ Addition to Alumina-Based Washcoat Slurry Formulation", *C – Journal of Carbon Research*, 6 (2020), doi:10.3390/c6030052.
19. M. Cortese, C. Ruocco, V. Palma, P. J. Megia, A. Carrero, J. A. Calles, "On the Support Effect and the Cr Promotion of Co Based Catalysts for the Acetic Acid Steam Reforming", *Catalysts*, 11 (2021), doi: 10.3390/catal11010133.

Breve Curriculum del Gruppo di Ricerca

Prof. Vincenzo Palma

Vincenzo Palma, (Chimico Industriale) Professore Ordinario di Chimica Industriale e Catalizzatori Nanostrutturati per l'Energia e l'Ambiente presso l'Università degli Studi di Salerno - Italia

Sin dalla Tesi di Laurea le sue ricerche si sono svolte nel campo dei processi catalitici applicati alla produzione di energia e al controllo dell'inquinamento.

Più recentemente, alcune delle sue attività hanno considerato l'applicazione delle microonde alla catalisi eterogenea per la rigenerazione assistita di filtri catalitici per l'abbattimento del particolato di carbonio e anche per l'intensificazione del sistema endotermico. Nel corso degli anni lo studio ha anche affrontato i processi di conversione catalitica assistita da membrana di idrocarburi per la produzione di idrogeno, con particolare attenzione ai processi di reforming autotermico di idrocarburi leggeri e allo steam reforming a bassa temperatura dell'etanolo.

Controllo dell'inquinamento atmosferico:

- Monoliti "Wall Flow" catalizzati per la rigenerazione di DPF assistita da microonde
- Catalizzatori di idrolisi a bassa temperatura per l'abbattimento del COS.

Intensificazione del processo:

- Catalizzatori strutturati sensibili alle microonde per la produzione di idrogeno distribuito
- Reazione di decomposizione ossidativa catalitica di H₂S per la produzione simultanea di Zolfo e H₂
- Catalizzatori ad alta conducibilità termica per l'intensificazione del processo CO-WGS

Produzione distribuita di idrogeno:

- Produzione distribuita di idrogeno da un reattore catalitico termicamente integrato per la reazione ATR
- Catalizzatori bimetallici ad elevata stabilità per reforming di etanolo integrato con membrana

PROGETTI DI RICERCA

Coordinamento tecnico e amministrativo generale del Progetto Europeo - H2020-MSCA-RISE "PROMECA" "PROcess intensification through the development of innovative MEMbranes and CAtalysts" Grant agreement no: 734561

Responsabile scientifico locale per:

- European H2020 Project "MACBETH" "Membrane And Catalysts Beyond the Economic and Technological Hurdles" N_869896
- European FP7 Project "CoMETHy" "Compact Multifuel To-Energy Hydrogen converter" Grant agreement no: 279075
- European FP7 Project "FluidCell - Advanced m-CHP fuel CELL system based on a novel bio-ethanol Fluidized bed membrane reformer" Grant agreement no: 62119
- European FP7 Project "CARENA" "Catalytic Reactors membranes based on New Materials for C1-C4 valorization" Grant agreement no:263007
 - Italian Project PON 01_02545 "Development of systems for the distributed production of hydrogen and syngas based on auto thermal catalytic multifuel reforming".
 - Italian government Projects of Relevant National Interest (PRIN) IFOAMS - Intensification of Catalytic Processes for Clean Energy, Low-Emission Transport and Sustainable Chemistry using Open-Cell Foams as Novel Advanced Structured Materials

Secondo SciVerse SCOPUS®, il Prof. Vincenzo Palma è autore, al Marzo 2021 di 245 publications con ISBN / ISSN e DOI, con 3127 citazioni e h-index pari a 30.

ASSISTANT EDITOR della rivista International Journal of Hydrogen Energy

Attività di Referee per le seguenti riviste internazionali

Applied Catalysis A, General

Applied Energy:

Biomass and Bioenergy

Chemical Engineering Journal

Fuel Processing Technology
Journal of Alloys and Compounds
Journal of Hazardous Materials
Journal of Industrial and Engineering Chemistry
Solar Energy
Applied Catalysis B: Environmental
Applied Thermal Engineering
Catalysis Today
Energy
International Journal of Hydrogen Energy
Journal of Environmental Chemical Engineering
Journal of Rare Earths
Industrial and Engineering Chemistry Research (ACS)

Ing. Eugenio Meloni

L'Ing. Eugenio Meloni si è laureato il 29 Marzo 2001 in Ingegneria Chimica presso l'Università degli Studi di Salerno col voto di 106/110, discutendo una tesi sperimentale dal titolo "Schiуме ceramiche catalitiche autorigeneranti per l'abbattimento di particolato carbonioso".

Negli anni successivi al conseguimento della laurea, ha lavorato come collaboratore scientifico presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica e Alimentare dell'Università degli Studi di Salerno, sotto la guida del Prof. Paolo Ciambelli e del Prof. Vincenzo Palma nella messa a punto di un impianto da laboratorio per lo studio delle fasi di filtrazione e rigenerazione di Filtri Wall Flow in Carburante di Silicio utilizzati per l'abbattimento del particolato carbonioso emesso dai motori Diesel. Al momento, oltre ad occuparsi ancora della problematica, si occupa anche di: utilizzo delle microonde per l'intensificazione dei processi chimici, produzione sostenibile di H₂, catalizzatori strutturati innovativi, non-thermal plasma.

Ing. Simona Renda

Simona Renda è una dottoranda presso l'Università degli studi di Salerno. Nata nel 1993 e laureata in ingegneria chimica con lode nel 2018, lavora con il gruppo ProCEED del Prof. Vincenzo Palma dal 2019. È dedicata alla ricerca nell'ambito della catalisi eterogenea, in particolar modo allo studio di processi quali il reforming del metano, l'idrolisi del COS e la metanazione della CO₂, per i quali effettua studi di tipo sperimentale e computazionale.