

Ricerca di Sistema elettrico



Sintesi di catalizzatori magnetici supportati a base NiCo per processi di produzione di idrogeno (LA5.3)

Francesca Varsano, Mariangela Bellusci,
Violetta Poletto-Dotsenko, Alessia Benedetti

SINTESI DI CATALIZZATORI MAGNETICI SUPPORTATI A BASE NiCo PER PROCESSI DI PRODUZIONE DI IDROGENO (LA5.3)

Autori: Francesca Varsano, Mariangela Bellusci, Violetta Poletto-Dotsenko, Alessia Benedetti.

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: *1.4 Materiali di frontiera per usi energetici*

Linea di attività: LA 5.3

Responsabile del Progetto: *Daniele Mirabile Gattia (ENEA)*

Responsabile del Work Package: *Maria Federica De Riccardis (ENEA)*

Responsabile Linea di Attività: *ENEA*

Mese inizio previsto: gennaio 2022

Mese inizio effettivo: gennaio 2022

Mese fine previsto: giugno 2023

Mese fine effettivo: giugno 2023

Si ringraziano: Giuseppe Barbieri, Ugo De Angelis, Marzia Pentimalli, Emanuele Serra per il loro contributo al progetto.

Indice

1	RISULTATI ATTESI	3
2	RISULTATI OTTENUTI.....	4
3	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	6
4	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	7
5	REFERENZE	15
6	PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE.....	15
7	EVENTI DI DISSEMINAZIONE	15

1 Risultati attesi

I processi catalitici alimentati mediante induzione elettromagnetica, o più brevemente la “catalisi magnetica”, utilizza materiali in grado di catalizzare il processo chimico di interesse e, al tempo stesso, capaci di dissipare in calore di processo l’energia di un campo magnetico alternato. Per l’implementazione della catalisi magnetica a processi termochimici ad alta temperatura ($T > 700^{\circ}\text{C}$) finalizzati alla produzione dell’idrogeno sono stati selezionati catalizzatori costituiti da nanoparticelle di lega Nichel/Cobalto supportati su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. **L’obiettivo della presente linea di attività ha riguardato lo sviluppo di materiali in grado di raggiungere una temperatura nel letto catalitico superiore a 700°C ed in grado di catalizzare la reazione di *steam reforming* del metano con conversione superiore al 90%.** Tale obiettivo è stato perseguito mediante l’ottimizzazione della composizione, della morfologia e del caricamento delle nanoparticelle su substrato inerte di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A tal fine sono state proposte due vie:

1. ottimizzazione del caricamento delle nanoparticelle sul substrato.
2. variazione della composizione della lega metallica.

L’aumento del caricamento di lega metallica, a parità di dispersione delle nanoparticelle, è stato finalizzato all’aumento dei centri di dissipazione di energia mentre l’aumento della percentuale di cobalto in lega (da 40% a 70%) ha avuto lo scopo di ottenere un materiale con temperatura di Curie (temperatura oltre la quale il materiale perde le sue proprietà magnetiche) superiore alla temperatura di processo.

In entrambi i casi lo scopo è stato quello di ottenere temperature di processo più elevate rispetto ai catalizzatori sviluppati in precedenza.

2 Risultati ottenuti

L'attività svolta ha permesso di ottenere catalizzatori magnetici in grado di raggiungere temperature superiori a 700°C (stato dell'arte [1]) e, al contempo, capaci di catalizzare la reazione di *steam-reforming* del metano. I materiali sintetizzati sono stati caratterizzati nelle loro proprietà strutturali, morfologiche e funzionali.

Utilizzando un reattore a letto fisso schematizzato in Figura 2-1 (a,b) i catalizzatori sviluppati sono stati testati nel processo di *steam-reforming* del metano e la conversione della miscela reagente in prodotti è stata misurata in funzione del campo magnetico generato dall'induttore. In Figura 2-1 (c) sono mostrati i valori di conversione del metano in funzione della potenza utilizzata per la generazione del campo per quattro lotti di materiali sintetizzati. Tali valori variano fra il 60% ed il 95% e sono funzione della temperatura raggiunta nel letto catalitico per effetto della dissipazione del campo.

Come visibile in Figura 2-1 (d), a parità di campo magnetico applicato, i catalizzatori sviluppati nel corso della presente attività sono in grado di dissipare l'energia del campo elettromagnetico raggiungendo temperature superiori a 700°C e, di conseguenza, migliori valori di conversione del metano rispetto ai materiali precedentemente sviluppati. Il miglioramento delle proprietà dei catalizzatori magnetici incide positivamente sull'efficienza della tecnologia proposta con una ricaduta in termini di costi dell'idrogeno prodotto.

Per l'estensione al processo di bi-reforming dell'utilizzo dei materiali sintetizzati, come previsto nell'attività 5.4, sono stati selezionati i campioni contenenti cobalto in percentuale superiore al 50%, in grado di raggiungere temperature superiori a 750°C e, presumibilmente, più stabili relativamente alle reazioni collaterali di deposizione del carbone favorite dalle alte concentrazioni di anidride carbonica.

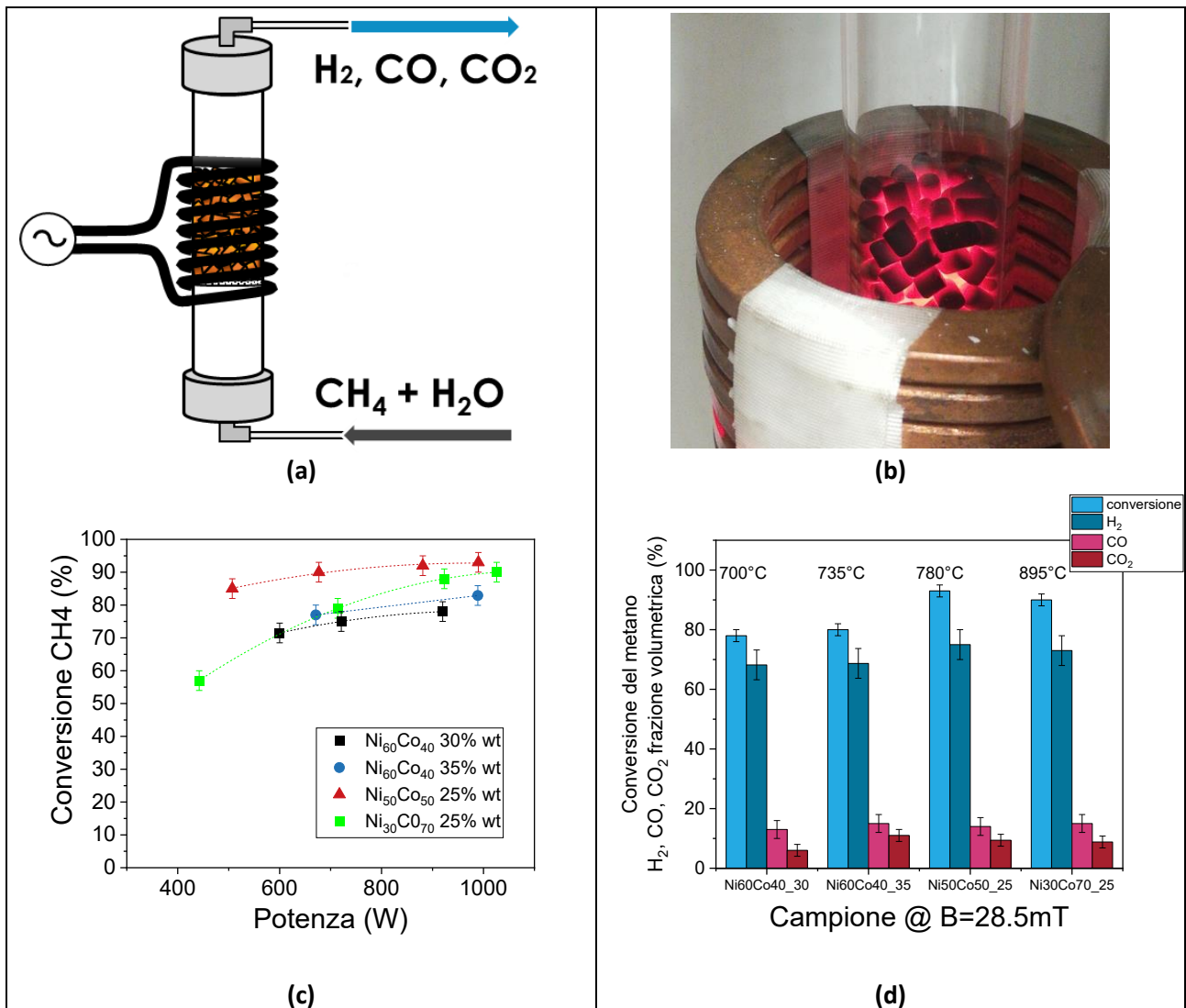


Figura 2-1. (a) Disegno di un reattore a letto fisso per il reforming del metano con acqua alimentato mediante induzione magnetica. (b) Immagine del letto catalitico (~5g) in funzione all'interno di un induttore in rame alimentato con una corrente di 160A ($B=28\text{mT}$), $f=242\text{kHz}$, $P=1\text{kW}$. La temperatura misurata è 780°C in flusso di CH_4 (100ml/min) e H_2O (200ml/min). $GHSV=3000\text{h}^{-1}$. In (c) conversione del metano in funzione della potenza applicata per generare il campo magnetico per 4 batch di campioni. In legenda, oltre alla composizione atomica della lega Ni_xCo_y è indicato il suo caricamento in peso su substrato. In (d) Conversione del metano e frazione volumetrica dei gas prodotti H_2 , CO e CO_2 nel flusso in uscita dal reattore misurati dopo condensazione dell'acqua non reagita. Misura effettuata nelle stesse condizioni di campo $B=28.5\text{mT}$ ($P\sim 1\text{kW}$). Nel grafico è indicata la temperatura raggiunta dai campioni nelle condizioni di processo.

3 Sintesi delle attività svolte

Sono stati sintetizzati diversi lotti di catalizzatori magnetici costituiti da nanoparticelle di lega metallica nichel-cobalto supportate su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diverso caricamento e diversa composizione della lega. I materiali prodotti sono stati caratterizzati mediante misure di diffrazione di raggi X, di riduzione a temperatura programmata, di microscopia elettronica e di adsorbimento di azoto a 77K per la determinazione della composizione, della morfologia, dell'area specifica superficiale e della porosità, delle dimensioni e della dispersione delle nanoparticelle. L'abilità dei materiali a dissipare energia è stata valutata misurando le curve di riscaldamento e raffreddamento nel tempo in funzione della potenza applicata. Utilizzando un impianto sperimentale a letto fisso, è stata misurata l'attività catalitica dei materiali sviluppati nella reazione di *steam reforming* del metano al variare del campo magnetico e della potenza applicati. La conversione del metano misurata è tra il 60% e il 95%.

4 Dettaglio delle attività svolte

L'attività svolta ha avuto come obiettivo principale il miglioramento delle prestazioni di catalizzatori a base di leghe Ni-Co per processi termochimici di produzione di idrogeno. A seguire, sono descritte la metodologia di sintesi e le caratterizzazioni strutturali, morfologiche e funzionali dei materiali sviluppati.

4.1 Sintesi dei catalizzatori

A partire dallo stato dell'arte (lega di composizione Ni₆₀Co₄₀ caricata su γ -allumina al 30% in peso) sono stati sintetizzati nuovi catalizzatori con caricamento e composizione della lega differente utilizzando la procedura schematizzata in Figura 4-1. Brevemente: (i) il supporto (γ -allumina commerciale Alfa Aesar in forma di granuli cilindrici) è stato impregnato a umido (~12 h) in una soluzione contenente i sali precursori (nitrati) delle specie attive; (ii) l'eccesso di liquido della soluzione è stato eliminato tramite filtrazione; (iii) i granuli impregnati sono stati essiccati e (iv) successivamente calcinati (trattamento termico in flusso di aria necessario ad eliminare i nitrati) per essere, infine, (v) ridotti in flusso di Ar-H₂ (3%) con formazione delle nanoparticelle metalliche. Le temperature e i tempi ai quali calcinare e ridurre i campioni sono stati precedentemente ottimizzati mediante processi di ossidazione e riduzione a temperatura programmata.

In tabella 1 sono elencati i campioni a diverso caricamento e composizione sintetizzati ed alcuni parametri che li caratterizzano. Il campione Ni₆₀Co₄₀_30 è da considerarsi quale stato dell'arte.

Tabella 1. Elenco della tipologia dei campioni preparati

Nome campione*	Concentrazione soluzione di sintesi (M)	Ni:Co	Caricamento in peso** (%)	Diametro nanoparticelle (nm)	Area specifica superficiale (m ² /g)
Ni60Co40_30	8	60:40	30±2	32±3	145±15
Ni60Co40_35	10	60:40	35±3	38±9	120±15
Ni50Co50_25	5	50:50	25±3	33±8	140±15
Ni50Co50_30	8	50:50	30±3	42±5	140±15
Ni30Co70_25	5	30:70	25±3	34±5	145±15

* Ni60Co40_30= campione di γ -Al₂O₃ caricato con lega di composizione Ni₆₀Co₄₀ al 30% in peso

** Determinato mediante analisi chimica.

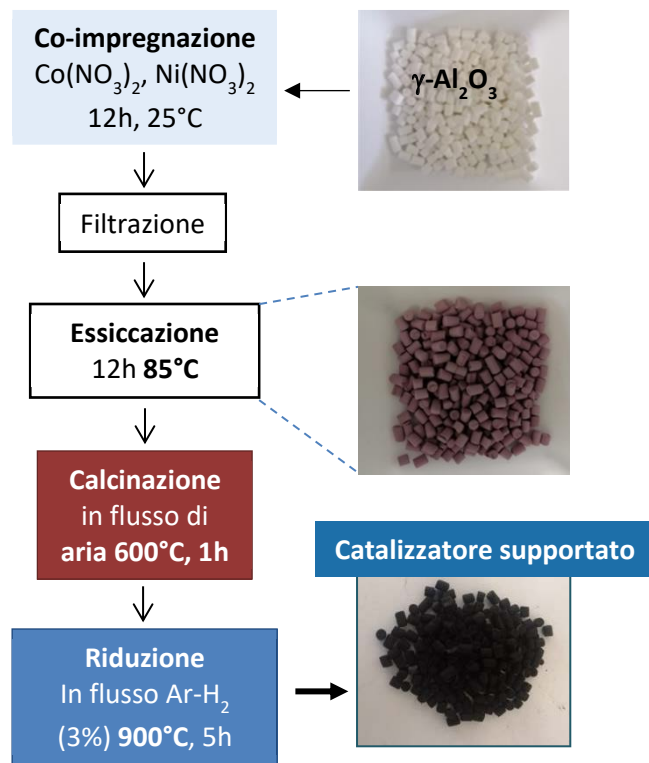


Figura 4-1. Schema della procedura di sintesi dei catalizzatori supportati. Vengono usualmente prodotti lotti di 250-300 granuli (5-7g).

4.2 Caratterizzazione morfologico-strutturale dei catalizzatori (XRD, SEM, BET)

I campioni sono stati caratterizzati mediante diffrazione di raggi X (XRD) per la determinazione delle fasi cristalline e del diametro medio dei cristalliti. Dagli spettri di diffrazione riportati in Figura 4-2 è possibile osservare la presenza di picchi ben definiti dovuti alla fase della lega metallica. La diversa composizione della lega fa sì che i picchi della lega più ricca in nichel siano leggermente spostati verso angoli più alti (spettro del nichel puro), come evidenziato nell'inserito per il picco ad alto angolo. I picchi più bassi e allargati sono da attribuire alla γ -allumina come è visibile in figura dove è riportato il diffrattogramma del solo supporto. La dimensione media dei cristalliti, calcolata mediante formula di Scherrer¹, coincide nei limiti dell'errore con la dimensione delle nanoparticelle determinata dalle immagini al microscopio elettronico e riportate in tabella 1.

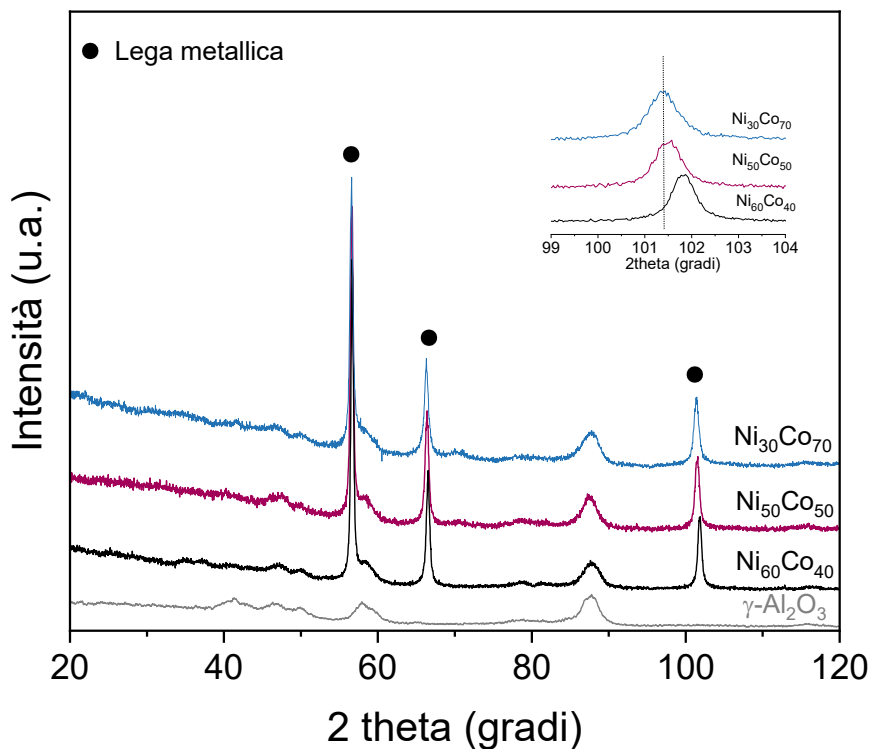


Figura 4-2. Spettri di diffrazione di raggi X (radiazione $Fek\alpha$) del supporto di γ -Al₂O₃ e di tre catalizzatori supportati a diversa composizione della lega. L'inserito evidenzia lo spostamento dei picchi causato dalla diversa composizione della lega metallica. Lega indicizzata sulle base delle schede (n. 4-850 e 15-806) del database ICDD-JCPDS.

La Figura 4-3 mostra l'isoterma di adsorbimento/desorbimento di azoto a 77K per il campione Ni₅₀Co₅₀_30, rappresentativa per i vari campioni preparati. Tutte le isoterme, infatti, presentano un'ampia isteresi ad alta pressione parziale (sintomo di avvenuta condensazione del gas nei pori del substrato) e sono classificabili (IUPAC) come isoterme di tipo IV, tipiche di materiali mesoporosi (diametro dei pori 2-50nm), quale il supporto di Al₂O₃. L'area specifica superficiale e la distribuzione delle porosità è stata determinata dall'analisi

¹ L'equazione di Debye-Scherrer, $D = K\lambda / \beta \cos\theta$, viene utilizzata per calcolare la dimensione cristallina delle nanoparticelle, dove D è la dimensione cristallina delle nanoparticelle, K rappresenta la costante di Scherrer (0,98), λ denota la lunghezza d'onda della radiazione X (1,93Å), β denota la larghezza a metà altezza del picco (FWHM).

delle isoterme utilizzando il metodo BET (Quantachrome NovaWin software) ed è riportata in Tabella 1. L'area del supporto prima dell'impregnazione è risultata di $250 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$. Per i catalizzatori preparati il valore dell'area è risultato più basso a causa di una parziale occlusione dei mesopori da parte delle particelle metalliche supportate. Tale diminuzione dell'area è altresì dovuta ai trattamenti termici subiti nel processo di sintesi. Infatti, la superficie specifica misurata per il supporto nudo che ha subito gli stessi trattamenti termici dei campioni impregnati è di circa $190 \text{ m}^2/\text{g}$.

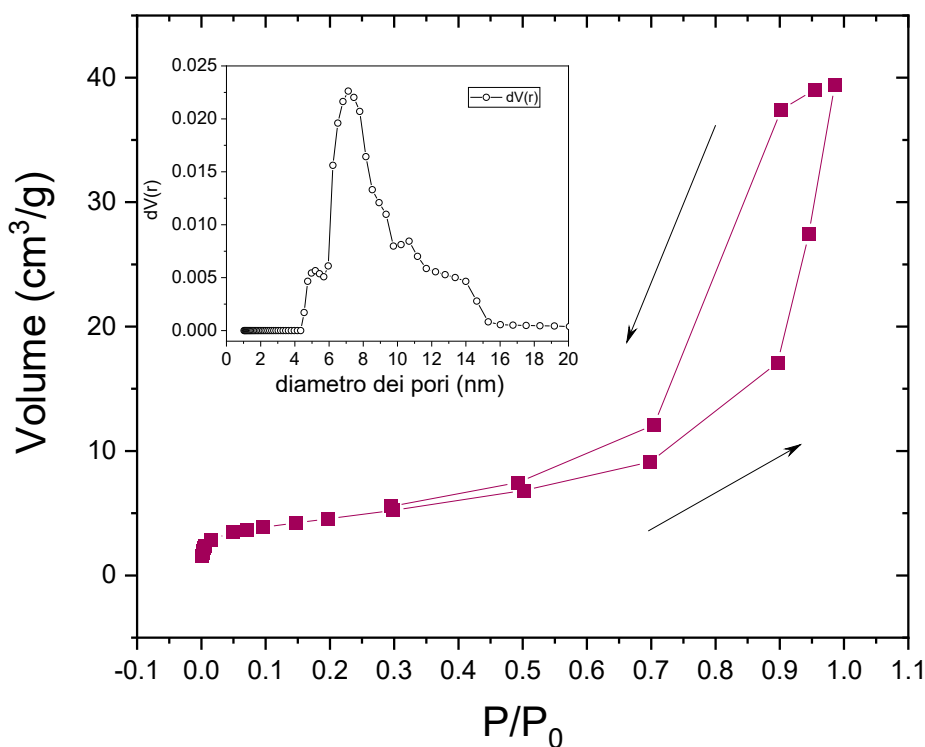


Figura 4-3. Isoterma di adsorbimento di azoto a 77K per il campione Ni₅₀Co₅₀_30. Nell'inserto è riportata la distribuzione dei pori in funzione del loro diametro.

Le immagini SEM di tutti i campioni mostrano che le nanoparticelle metalliche sono distribuite uniformemente all'interno della struttura porosa dell'allumina. L'istogramma della distribuzione delle dimensioni delle particelle, ottenuto da analisi dell'immagine utilizzando il software ImageJ [2], fornisce un diametro medio delle particelle in linea con la dimensione dei cristalliti calcolata dai dati XRD. Tale evidenza è un'indicazione che le particelle di lega metallica sono per lo più un dominio cristallino singolo. Per evidenziare l'efficacia del metodo di sintesi adottato per la sintesi di nanoparticelle disperse in Figura 4-4 è riportata un'immagine al microscopio elettronico a due diversi ingrandimenti per il campione con caricamento maggiore.

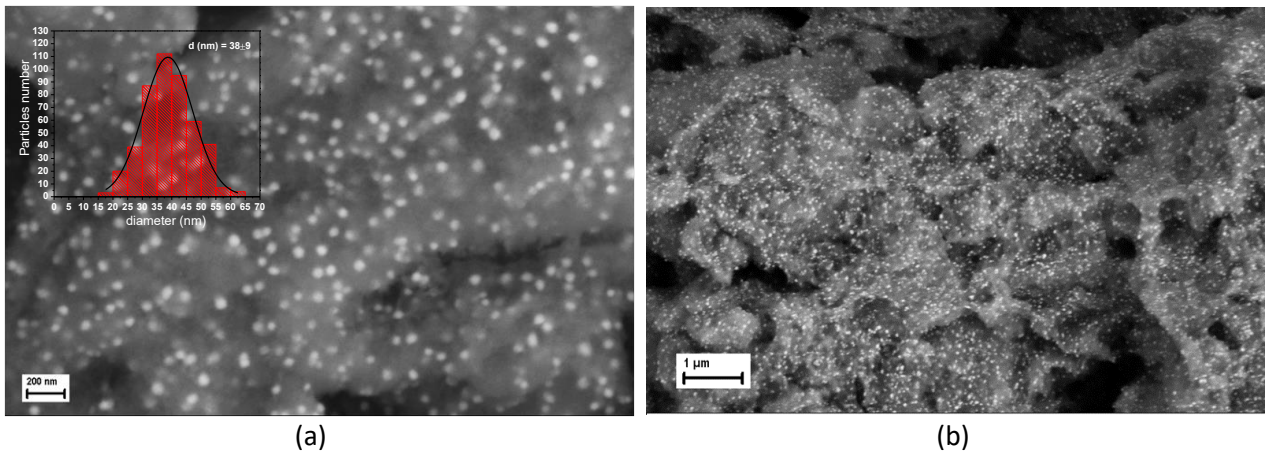


Figura 4-4. Immagini SEM relative al campione Ni₆₀Co₄₀_35 a due diversi ingrandimenti. In (a) è riportata anche la distribuzione delle dimensioni delle nanoparticelle. In (b) un'immagine a più basso ingrandimento per mostrare l'omogeneità del campione prodotto nonostante l'elevato caricamento di metallo sul supporto. Questo consente la formazione di nanoparticelle di specie attiva e contemporaneamente ne evita la coalescenza durante i trattamenti termici.

4.3 Misure di temperatura e calcolo della SAR

Le nanoparticelle magnetiche sottoposte all'azione di un campo magnetico alternato convertono parte dell'energia del campo in calore principalmente mediante meccanismi noti come perdite per isteresi e per rilassamento magnetico. La misura dell'efficienza con la quale avviene l'aumento di temperatura a seguito della conversione dell'energia assorbita dal campo magnetico in calore, viene definita SAR (Specific Absorption Rate) e si misura in W/g. Poiché non è praticabile effettuare misure di riscaldamento mediante induzione in condizioni adiabatiche, la SAR è stimata per via indiretta registrando i profili di temperatura durante il riscaldamento e durante il raffreddamento naturale dei campioni in assenza di reazione. La misura del raffreddamento è necessaria a stimare le perdite. La SAR viene calcolata secondo la seguente equazione:

$$SAR(T) = \left(\frac{\sum m_i c_{p,i}(T)}{m_{NiCo}} \right) \left[\left(\frac{dT}{dt}(T) \right)^{up} - \left(\frac{dT}{dt}(T) \right)^{down} \right] \quad (1)$$

dove $\left(\frac{dT}{dt}(T) \right)^{up}$ è la pendenza della curva di riscaldamento, $\left(\frac{dT}{dt}(T) \right)^{down}$ è la pendenza della curva di raffreddamento nello stesso intervallo di temperatura, m_i è la massa dell'*iesimo* componente e $c_{p,i}$ il loro calore specifico prelevato dal database dell'HSC [3].

La Figura 4-5 (a) riporta un esempio di curva di temperatura dove è ben visibile la rapidità nel riscaldamento, che arriva a sfiorare i 70°C/s, per il campione Ni₅₀Co₅₀_30 nelle condizioni sperimentali riportate.

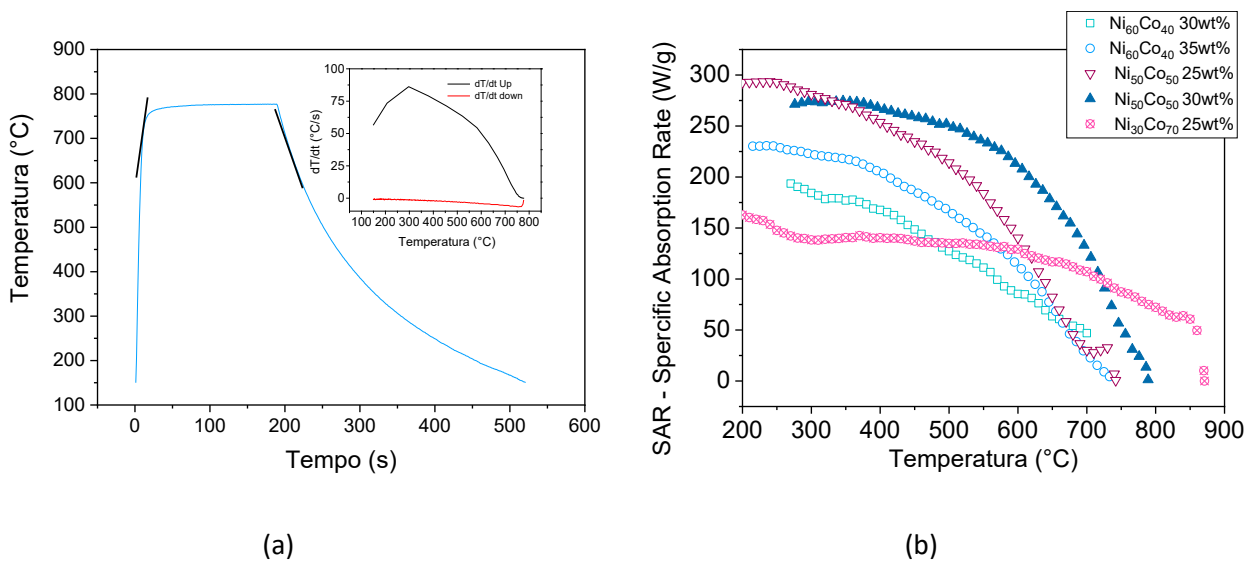


Figura 4-5. (a) Temperatura misurata con il pirometro focalizzato sul letto catalitico all'applicazione del campo magnetico e durante il raffreddamento naturale in flusso di azoto. (b) SAR dei campioni calcolata dai profili di temperatura misurati nelle stesse condizioni sperimentali di flusso (N₂ 100ml/min) e campo magnetico (28.4mT, 242kHz) per i vari materiali sintetizzati.

Il valore della SAR mostrato in Figura 4-5 (b) è affetto da un errore stimato intorno al 10%, la cui fonte principale è costituita dal puntamento del pirometro focalizzato sulla superficie dei catalizzatori posizionati nella parte esterna del reattore. È ragionevole ipotizzare (Figura 2-1 (b)) che i pellet posizionati al centro del reattore si trovino ad una temperatura più elevata. Tuttavia, il suo andamento fornisce informazioni sulla qualità dei campioni sintetizzati.

Il campione Ni₃₀Co₇₀_25 raggiunge gli 870°C (±40°C) in flusso di azoto dimostrandosi il miglior campione fin qui preparato in termini di temperatura massima osservata. La potenza assorbita è risultata, invece, abbastanza costante nell'intervallo di temperatura riportato ed inferiore a quella calcolata per gli altri campioni preparati.

4.4 Test di attività catalitica

Tutti i materiali sintetizzati sono stati testati nella reazione di *steam-reforming* del metano a diversi campi magnetici. L'attività catalitica è stata misurata in un impianto sperimentale a letto fisso realizzato in casa, il cui schema concettuale è riportato in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**a. L'acqua è aporizzata e trascinata da un flusso di azoto costante (90ml/min) prima di unirsi al flusso di metano, sempre in rapporto 2:1. L'acqua in eccesso è condensata con un sistema di trappole prima dell'invio della miscela reagita al gas cromatografo (GC). In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**b riportiamo a titolo di esempio la composizione della miscela in uscita dal reattore per il campione Ni₆₀Co₄₀_35 (in didascalia le condizioni operative). Durante la prima mezzora di lavoro l'anidride carbonica prodotta è parzialmente assorbita dalla trappola utilizzata per abbattere i vapori di acqua. Per il calcolo del dato di conversione e delle percentuali di gas nella miscela in uscita non si è tenuto conto di questa prima fase. La conversione del metano è stata calcolata utilizzando la seguente equazione:

$$X_{CH_4} = 100 * \frac{F_{tot}^{in} * CH_4^{in} - F_{tot}^{out} * CH_4^{out}}{F_{tot}^{in} * CH_4^{in}} \quad (2)$$

dove $F_{\text{tot}}^{\text{in}}$ è il flusso totale in ingresso, $F_{\text{tot}}^{\text{out}}$ è il flusso totale in uscita; CH_4^{in} e CH_4^{out} sono le frazioni volumetriche in entrata ed in uscita dal reattore misurate dal gas cromatografo.

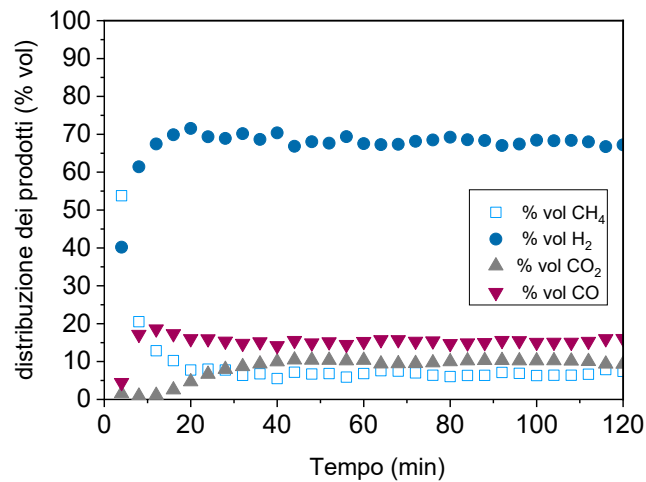
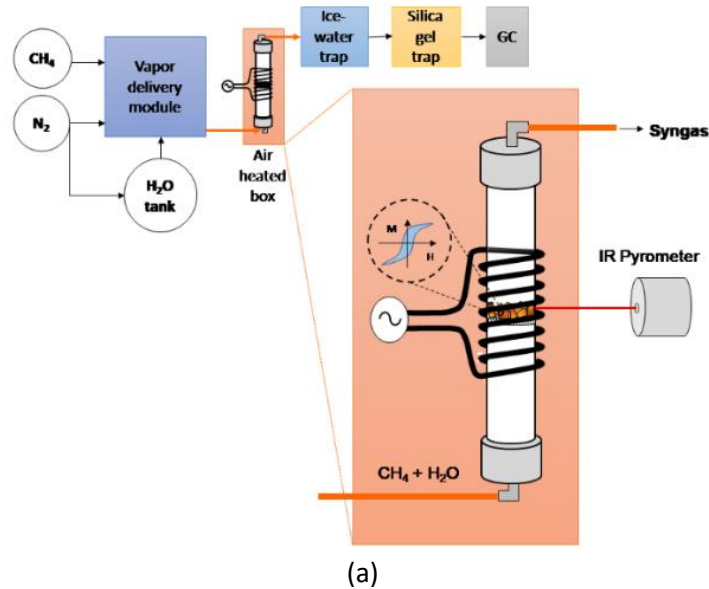


Figura 4-6 Figura 4-7. (a) schema dell'impianto sperimentale. (b) Un esempio della composizione della miscela in uscita dal reattore. Campione $\text{Ni}_{60}\text{Co}_{40}$ (35% in peso). Flusso volumetrico in ingresso: $\text{N}_2 = 90 \text{ mL min}^{-1}$, $\text{CH}_4 = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O} = 100 \text{ mL min}^{-1}$. $\text{GHSV} = 2800 \text{ h}^{-1}$. Campo applicato $B \sim 28,5\text{mT}$. Quantità campione: 180 pellet (~5g), $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}=1:2$. Temperatura $\sim 735^\circ\text{C}$.

L'effetto del campo magnetico sulla conversione del metano è stato mostrato in precedenza nella Figura 2-1c, dove si può notare come questa aumenti all'aumentare della potenza utilizzata a generarlo. L'andamento osservato è dovuto principalmente alle temperature raggiunte nel letto catalitico all'aumentare del campo magnetico, come risulta dalla figura 4.7 dove ai valori sperimentali di conversione è affiancato, per opportuno confronto, il dato atteso su base termodinamica.

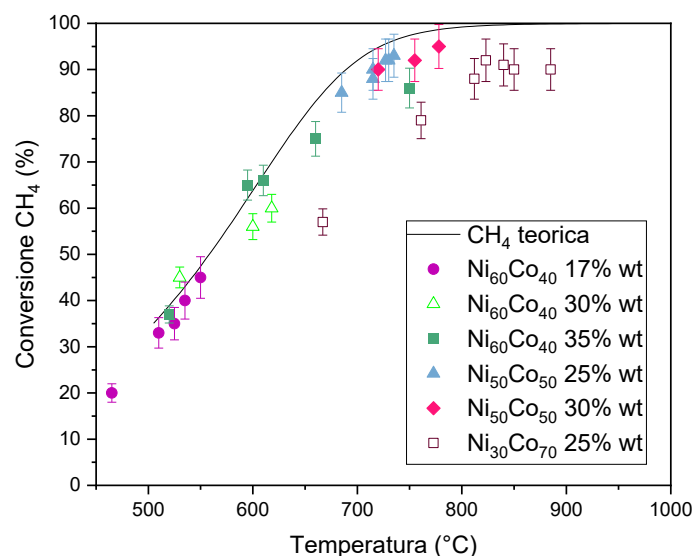


Figura 4-8. Valori sperimentali di conversione del metano, in funzione della temperatura di lavoro raggiunta sui campioni mediante riscaldamento ad induzione. Ni₆₀Co₄₀_17 e Ni₆₀Co₄₀_30 sono stati sviluppati in [1]. Flusso volumetrico in entrata: N₂:110 mL min⁻¹ (30% vol), CH₄: 75 mL min⁻¹ (21% vol), H₂O: 180 mL min⁻¹ (49% vol). GHSV= 5000 h⁻¹. Letto catalitico 180 pellets (~5g). La curva di equilibrio calcolata [3] con alimentazione CH₄:H₂O 1:2 è riportata come linea continua.

La figura mostra valori di conversione del metano prossimi al valore di equilibrio, indice della bontà dei catalizzatori sintetizzati, con l'esclusione del catalizzatore Ni₃₀Co₇₀_25, il quale, nonostante raggiunga le temperature più elevate, si attesta a valori di conversione inferiori al dato termodinamico. Ciò può essere imputato alla minore quantità di nichel presente in lega, essendo questo il l'elemento attivo nel catalizzare la reazione di *reforming*. I valori di produttività, intesi come moli di metano convertite per grammo di catalizzatore supportato nell'unità di tempo, sono abbastanza simili tra di loro per temperature superiori a 700°C e pari a 0.05-0.1mol CH₄/g_{cat}h. Il campione con composizione Ni₅₀Co₅₀ ha fornito il risultato migliore con produttività di idrogeno pari a circa 9L/g_{cat} h.

Tabella 2. Caratteristiche funzionali dei materiali prodotti.

Nome campione	Temperatura raggiunta @28.5mT	Conversione CH ₄ (%)
Ni60Co40_30	700	78
Ni60Co40_35	735	80
Ni50Co50_25	780	95
Ni30Co70_25	895	90

Come ipotizzato, a parità di composizione, l'aumento del caricamento di lega sul supporto ha come effetto un aumento della temperatura di processo. Lo stesso avviene all'aumentare del contenuto di cobalto in lega grazie ad una conservazione delle proprietà magnetiche a temperature superiori. Al tempo stesso, un eccessivo contenuto di cobalto, pur permettendo di raggiungere temperature presumibilmente superiori ai 900°C (la temperatura riportata è misurata sulla superficie esterna del reattore), risulta deleterio ai fini della catalisi, come si è visto per i campioni con lega Ni₃₀C₇₀.

5 Referenze

- [1] C. Scarfiello, M. Bellusci, L. Pilloni, D. Pietrogiacomì, A. La Barbera, F. Varsano, Supported catalysts for induction-heated steam reforming of methane, *Int J Hydrogen Energy*. 46 (2021) 134–145. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.262>
- [2] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat Methods*. 9 (2012) 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [3] Outokumpu research, HSC Chemistry 6.12

6 Pubblicazioni scientifiche

V. Poletto Dotsenko, M. Bellusci, A. Masi, D. Pietrogiacomì, F. Varsano, Improving the performances of supported NiCo catalyst for reforming of methane powered by magnetic induction, *Catalysis Today*, Volume 418, 2023, 114049, [doi.10.1016/j.cattod.2023.114049](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114049).

7 Eventi di disseminazione

Lista degli eventi di disseminazione eventualmente scaturiti dall'attività svolta:

V. Poletto Dotsenko, M. Bellusci, A. Masi, F. Varsano, Ni₆₀Co₄₀ nanoparticles supported on γ -Al₂O₃ for induction heated steam reforming of methane. **UCRA2022** – The 2nd International Conference on Unconventional Catalysis, Reactors and Applications, Leamington Spa, the UK, September 21-23, 2022

Benedetti, M. Bellusci, D. Pietrogiacomì, F. Varsano, NiCo nanoparticles supported on γ -Al₂O₃ for induction heated reforming reactions. **Nanoscience and Nanotechnology**, INFN 29 Maggio-1 Giugno 2023.