

Ricerca di Sistema elettrico



Misure sperimentali di attività di catalizzatori magnetici in
processi di bi-reforming del metano (LA 5.4)

Francesca Varsano, Sergio Malandrino, Alessia Benedetti, Mariangela
Bellusci

Misure sperimentali di attività di catalizzatori magnetici in reazioni di produzione di idrogeno a migliorata sostenibilità ambientale

MISURE SPERIMENTALI DI ATTIVITÀ DI CATALIZZATORI MAGNETICI IN REAZIONI DI PRODUZIONE DI IDROGENO A MIGLIORATA SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE (LA 5.4)

Autori: F. Varsano, M. Bellusci, S. Malandrino, A. Benedetti. ENEA C. R. Casaccia.

Dicembre 2024

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: *LA5.4*

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Responsabile del Work Package: Federica De Riccardis, ENEA

Mese inizio previsto: gennaio 2023

Mese inizio effettivo: gennaio 2023

Mese fine previsto: dicembre 2024

Mese fine effettivo: dicembre 2024

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione. Si ringraziano per la collaborazione alle attività svolte Giuseppe Barbieri, Marzia Pentimalli, Emanuele Serra, Ugo De Angelis, Daniele Mirabile Gattia.

Indice

1	Risultati attesi	4
2	Risultati ottenuti	5
3	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	6
4	Sintesi delle attività svolte	7
5	Dettaglio delle attività svolte	8
5.1	Sintesi dei catalizzatori	9
5.2	Caratterizzazione morfologico-strutturale dei catalizzatori.....	10
5.3	Test di attività catalitica	11
5.4	Caratterizzazione morfologico-strutturale dei catalizzatori post reforming	16
5.5	Riferimenti bibliografici.....	18
6	Pubblicazioni scientifiche	19
7	Eventi di disseminazione	20

Indice delle figure

Figura 1. Consumo di idrogeno in funzione della temperatura per la riduzione dei campioni dopo calcinazione a 600°C. I simboli in legenda indicano le riduzioni (* $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CoO}$; o $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}$; $\Delta \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$). (a) campioni con medesimo caricamento della lega e diverso rapporto dei metalli. (b) campioni con stessa composizione della lega ma diverso caricamento sul supporto.	10
Figura 2. Spettro di diffrazione del catalizzatore supportato $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{70}\text{S20}$. Lega indicizzata sulle base delle scheda 15-806 del database ICCD-JCPDS. Il picco 111 della lega risulta più intenso, relativamente agli altri riflessi, di quanto atteso dalla scheda, ad indicare una crescita preferenziale lungo questa direzione.....	11
Figura 3. Schema dell'impianto sperimentale implementato nel corso dell'attività.	12
Figura 4. Conversione del metano (flusso inviato 180ml/min) e della CO_2 misurate sullo stesso catalizzatore $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{70}\text{S20}$ per tre rapporti di alimentazione e diversi campi magnetici applicati ($B=19.5, 23.1, 24.8, 26.6\text{mT}$). In (b) la corrispondente produttività di idrogeno e CO e le temperature raggiunte dal catalizzatore.	13
Figura 5. Effetto della potenza fornita al reattore sulla conversione del metano (a), della CO_2 (b) e sul rapporto H_2/CO (c) per tre diversi rapporti di alimentazione. $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}\text{S20}$	14
Figura 6. Conversione del metano e dell'anidride carbonica in funzione del rapporto $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ nella miscela in ingresso a parità di campo magnetico applicato ($T=690^\circ\text{C}\pm 15$). Il rapporto metano/co-reagenti è stato tenuto costante e pari a 1. $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}\text{S20}$	14
Figura 7. Andamento della conversione del metano e della CO_2 al variare della potenza fornita all'induttore per la generazione del campo magnetico per diversi catalizzatori preparati.....	15
Figura 8. Conversione del metano e dell'anidride carbonica utilizzando lo stesso catalizzatore in presenza di due miscele reattive a differente rapporto di alimentazione. Temperatura del catalizzatore (720°C)GHSV 6000h^{-1} Campione: $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}\text{A25}$. Il rapporto H_2/CO è pari a 1.5 e 1.6.	16
Figura 9. Isotherma di adsorbimento di azoto a 77K per il campione $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{70}\text{A25}$ fresco e dopo 30h di operazione nelle condizioni 3:2:1. Nell'inserto è riportata la distribuzione dei pori in funzione del loro diametro. Nonostante la crescita delle nanoparticelle vada ad occludere parzialmente i pori non è stata riscontrata perdita di attività apprezzabile durante la durata della prova.	17
Figura 10. Spettro di diffrazione X del campione $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{70}\text{S20}$ dopo 6 ore di utilizzo con miscela 3:1:2 in un range di temperatura $750^\circ\text{C}-850^\circ\text{C}$	17

Indice delle tabelle

Tabella 1. Elenco della tipologia dei campioni preparati	9
--	---

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 sintetizzati e selezionati catalizzatori costituiti da nanoparticelle di lega Nichel/Cobalto supportati su granuli commerciali di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Il raggiungimento degli obiettivi della presente linea di attività prevedeva:

-lo sviluppo di un catalizzatore magnetico supportato a base di nanoparticelle in lega di Ni e Co ottimizzato per processi termochimici ad alta temperatura finalizzati alla produzione di idrogeno con un orientamento volto alla produzione distribuita e *on demand* (*power to chemical*) a migliorata sostenibilità ambientale, cioè che utilizzi quale reagente, valorizzandola, l'anidride carbonica (bi-reforming).

-test sperimentale dei materiali sviluppati esplorando diverse condizioni di reazione necessarie alla produzione di miscele di gas ricchi di idrogeno o syngas con rapporto molare $\text{H}_2:\text{CO}$ intorno a 2 utilizzando quale miscela reagente un modello di biogas avente la composizione media di un vero biogas pulito.

-valutazione dell'attività dei materiali nel processo selezionato e verifica della stabilità alla deposizione di residui carboniosi.

- scale up del metodo di sintesi per la produzione di lotti di almeno 5g di catalizzatori supportati.

-implementazione dell'impianto scala banco esistente con una nuova linea per l'anidride carbonica, una camera di miscelazione dei gas, ed una linea di "preparazione del catalizzatore" indipendente dalla linea di misura per operare trattamenti termici e chimici prima dell'invio della miscela reattiva.

2 Risultati ottenuti

L'attività svolta ha permesso di ottenere informazioni sperimentali sull'utilizzo di catalizzatori magnetici in processi di reforming del metano a migliorata sostenibilità ambientale quale il bi-reforming che utilizza, oltre all'acqua, anidride carbonica quale reagente. Allo scopo è stata utilizzata quale miscela reagente $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ in vari rapporti stechiometrici simulando in tal modo varie possibili composizioni del biogas. Il rapporto fra metano e reagenti ($\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$) è stato prevalentemente tenuto costante e pari a 1 con l'intenzione di sottoporre i materiali sviluppati alle condizioni più esigenti e sfidanti e testarne così i limiti. E' infatti noto che un eccesso di acqua porta a valori di conversione maggiore e allunga la vita del catalizzatore a scapito però di un consistente svantaggio energetico legato alla vaporizzazione e separazione dell'eccesso di acqua.

La sperimentazione è stata effettuata su due classi di catalizzatori magnetici a diverso contenuto di cobalto in lega. Dalla misura della composizione della miscela in uscita dal reattore sono stati calcolati i valori di conversione dei reagenti (indicati qui di seguito come XCH_4 e XCO_2) a diversi campi magnetici applicati (e conseguentemente a diverse temperature ottenute sulla superficie del catalizzatore) e a diversi flussi totali di reagenti. Inoltre è stato calcolato il rapporto H_2/CO prodotto per individuare la miscela reagente ottimale alla produzione di idrogeno o di un syngas adatto all'utilizzo in successivi processi di produzione di molecole quali metanolo o idrocarburi (Fischer-Tropsch).

Tutti i catalizzatori preparati si riscaldano alla temperatura di processo mediante induzione elettromagnetica e sono risultati attivi nella conversione del metano e co-reagenti, ovvero H_2O (vapore) e CO_2 in syngas (H_2 e CO) anche a temperatura relativamente bassa di 500°C . Il campione $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ carico al 25%wt ha fornito le massime prestazioni catalitiche in tutte le condizioni testate. In condizioni di massima concentrazione della CO_2 inviata al reattore, nonostante la conversione non sia apprezzabilmente diminuita nel tempo, sui tutti i campioni è stata rilevata la presenza di Carbonio. I catalizzatori in lega più ricchi in cobalto, contrariamente a quanto atteso non hanno dimostrato una migliore stabilità alla deposizione di carbonio.

Ogni processo di sintesi è stato effettuato su 5g di supporto.

I risultati ottenuti costituiscono un avanzamento nell'implementazione dell'induzione magnetica ai processi chimici industriali.

3 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Per la LA5.4 non ci sono stati discostamenti tecnici rispetto al preventivo, né sono state riscontrate criticità.

Il rischio previsto per la LA5.4 nel piano dei rischi non si è verificato.

4 Sintesi delle attività svolte

Sono stati sintetizzati diversi lotti di catalizzatori magnetici composti da nanoparticelle di lega Ni-Co supportate su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diversa composizione e/o caricamento. I materiali prodotti sono stati caratterizzati mediante misure di diffrazione di raggi X, di riduzione a temperatura programmata, di adsorbimento di N_2 a 77K per la determinazione della composizione, dell'area specifica superficiale, della porosità e delle dimensioni delle nanoparticelle. Utilizzando un impianto sperimentale a letto fisso, è stata misurata l'attività catalitica dei materiali nella reazione di *bi-reforming* del metano al variare del campo magnetico (i.e. temperatura finale raggiunta dai materiali). Ai catalizzatori sono state inviate miscele con differente composizione (diversi rapporti $\text{CH}_4/\text{co-reagenti}$ e diversi rapporti $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) e sono state determinate la conversione del CH_4 e della CO_2 , le produttività e il rapporto H_2/CO . È stata infine eseguita una caratterizzazione dei materiali a fine prova.

5 Dettaglio delle attività svolte

L'attività svolta ha avuto come obiettivo principale la validazione sperimentale delle prestazioni di catalizzatori a base di leghe Ni-Co per processi termochimici di produzione di idrogeno a partire da metano, anidride carbonica e acqua. Il biogas è costituito principalmente da metano e anidride carbonica e può essere ottenuto da una grande varietà di fonti biologiche, come i rifiuti agricoli o i fanghi di depurazione. Il suo utilizzo attuale è volto alla produzione di calore e/o elettricità, o all'immissione nella rete del gas naturale dopo la rimozione della CO₂ ma può anche essere considerato una preziosa fonte rinnovabile per prodotti chimici e combustibili, essendo quindi valorizzato in modo superiore dal punto di vista economico [1-4].

Le reazioni chimiche che coinvolgono i reagenti menzionati sono molteplici e la composizione della miscela in uscita dal reattore sarà funzione, oltre che della composizione della miscela inviata al reattore, della temperatura raggiunta dal catalizzatore immerso nel campo magnetico. Le reazioni principali sono di seguito indicate:



Le equazioni (4) e (5), *cracking* di CH₄ e disproporzione di CO sono tra le maggiori responsabili della disattivazione del catalizzatore a causa della deposizione di carbonio, oltre al *sintering* (crescita di dimensioni) del metallo. Per tale motivo tra i vari catalizzatori sintetizzati nel corso del PTR22-24 [5,6] sono stati selezionati, per misurarne l'attività nel processo di bi-reforming, solo quelli contenenti una quantità di cobalto in lega superiore al 50%. Una consistente presenza di cobalto offre due vantaggi principali. Avendo una temperatura di Curie più alta, leghe ad alto contenuto di cobalto permettono il raggiungimento di temperature più elevate che spostano gli equilibri (1-6) verso la formazione di syngas. In [5] sono riportate le misure sperimentali delle proprietà di riscaldamento dei materiali sviluppati. Inoltre, a differenza dei catalizzatori a base di Ni, pur essendo meno performanti nell'attivazione del metano, quelli a base di cobalto, favorendo l'ossidazione del carbonio depositato in superficie (C) in CO₂ o CO, sono più stabili.

A seguire, sono descritte la metodologia di sintesi e le caratterizzazioni strutturali, morfologiche e funzionali di una selezione dei materiali sviluppati.

5.1 Sintesi dei catalizzatori

I catalizzatori sono stati sintetizzati utilizzando la metodologia messa a punto nella precedente linea di attività [5]. Brevemente: (i) il supporto (γ -Al₂O₃ Alfa Aesar) è impregnato (~12 h) in una soluzione contenente i sali precursori (nitrati) delle specie attive; (ii) l'eccesso di liquido della soluzione è eliminato tramite filtrazione; (iii) i granuli impregnati sono essiccati e (iv) successivamente calcinati a 600°C (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 [7]. Ogni operazione di sintesi è stata effettuata su 300 granuli di supporto (~7g) e produce circa 8.7-9.3g di materiale a seconda del caricamento di lega.

In Tabella 1 i campioni discussi in questo report ed alcuni parametri che li caratterizzano.

Tabella 1. Elenco della tipologia dei campioni preparati

Nome campione*	Conc. Sali (M)	Ni:Co	Caricamento in peso** (%)	Area specifica superficiale (m ² /g)	Volume poroso (cm ³ /g)	Diametro nanoparticelle (111) XRD (nm)	Diametro nanoparticelle SEM
Ni ₅₀ Co ₅₀ A25	8	50:50	25±3	145±15	0.51	29±1	33±8
Ni ₃₀ Co ₇₀ A25	8	30:70	25±3	140±15	0.51	40±1	34±7
Ni ₅₀ Co ₅₀ S20	5	50:50	20±3	141±15	0.57	41±1	40±10
Ni ₃₀ Co ₇₀ S20	5	30:70	20±3	150±15	0.54	38±1	40±10

* Ni₅₀Co₅₀X20= campione di γ -Al₂O₃ con lega di composizione Ni₅₀Co₅₀ al 20% in peso (X=operatore)

** Determinato mediante analisi chimica (co-beneficiario).

5.2 Caratterizzazione morfologico-strutturale dei catalizzatori

In Figura 1 è mostrata l'analisi H₂-TPR, ovvero il consumo di idrogeno del campione calcinato in funzione della temperatura. I campioni calcinati sono costituiti da ossidi misti di nichel (NiO) e cobalto (Co₃O₄) supportati che vengono ridotti a lega NiCo in seguito al trattamento termico in H₂. La temperatura dei picchi è un indice di riducibilità del campione e dell'interazione fra metallo e substrato (si sposta verso temperature più alte all'aumentare dell'interazione). Per due campioni che hanno stesso caricamento di metallo totale e stessa dispersione delle nanoparticelle ma differiscono per il contenuto di cobalto in lega si osservano due profili analoghi (figura 1a). Come atteso, essendo i parametri di sintesi i medesimi, l'unica differenza nei profili è legata al diverso contenuto di cobalto in lega (la cui riduzione ha necessità di una quantità maggiore di idrogeno partendo da un numero di ossidazione superiore). In figura 1b invece si evidenzia un leggero spostamento dei picchi di riduzione verso temperature più elevate giustificabile con la maggior dispersione delle nanoparticelle. In tutti i casi la riduzione non termina a 900°C ed una sosta è necessaria per portare la reazione a completezza.

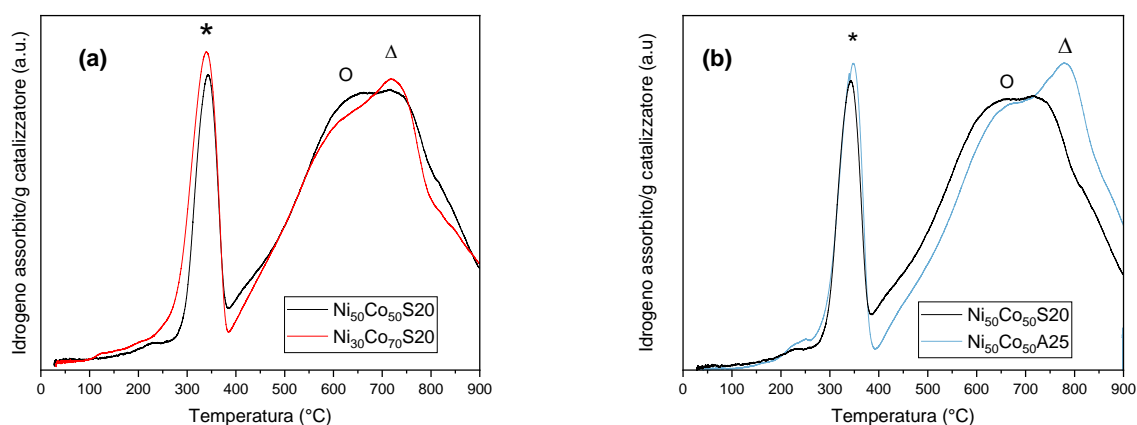


Figura 1. Consumo di idrogeno in funzione della temperatura per la riduzione dei campioni dopo calcinazione a 600°C. I simboli in legenda indicano le riduzioni (* Co₃O₄ → 3CoO; O NiO → Ni; Δ CoO → Co). (a) campioni con medesimo caricamento della lega e diverso rapporto dei metalli. (b) campioni con stessa composizione della lega ma diverso caricamento sul supporto.

Tutti i campioni ridotti sono stati caratterizzati mediante diffrazione di raggi X (XRD) per la determinazione delle fasi cristalline e il calcolo del diametro medio dei cristalliti di lega metallica. In Figura 2 è riportato a titolo esemplificativo lo spettro di diffrazione del campione Ni₃₀Co₇₀S20. Nello spettro, oltre ai picchi del substrato è ben evidente la presenza di picchi appartenenti alla fase della lega (reticolo cubico a facce centrate fcc), come si evince dal confronto con lo spettro calcolato del cobalto. Inoltre, la crescita delle nanoparticelle avviene orientata lungo la direzione cristallografica preferenziale 111. La riflessione associata, evidenziata in figura, risulta più intensa rispetto a quanto atteso dalla relativa scheda per

polveri (15-806). Applicando la formula di Scherrer¹ è stato ricavato il diametro dei cristalliti. La dimensione media calcolata sulla riflessione 111 (valore compreso fra i 30 e i 40nm) è in completo accordo con il diametro medio emerso dalle misure di microscopia (co-beneficiario) e riportata in tabella 1. La dimensione determinata sugli altri picchi è più piccola, tra i 18 e i 25nm.

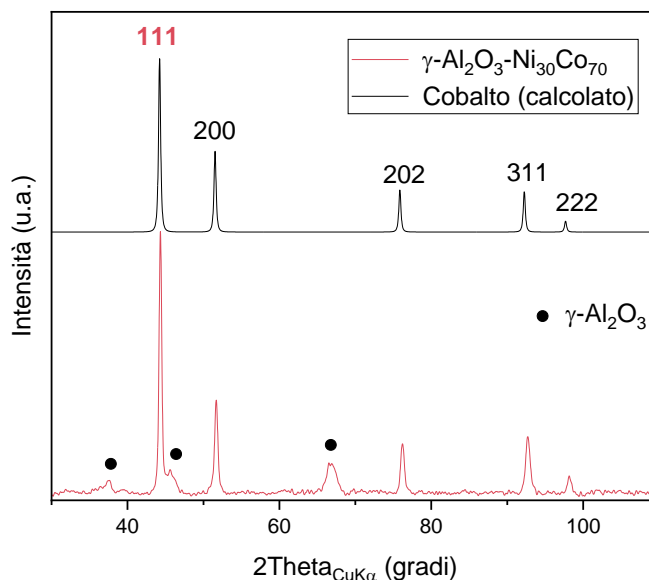


Figura 2. Spettro di diffrazione del catalizzatore supportato $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{70}\text{S}_{20}$. Lega indicizzata sulle base delle scheda 15-806 del database ICDD-JCPDS. Il picco 111 della lega risulta più intenso, relativamente agli altri riflessi, di quanto atteso dalla scheda, ad indicare una crescita preferenziale lungo questa direzione.

L'area specifica superficiale e la distribuzione delle porosità è stata determinata dall'analisi delle isoterme utilizzando il metodo BET ed è riportata in Tabella 1. L'area del supporto prima dell'impregnazione è $250 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$. I catalizzatori preparati mostrano un valore dell'area più basso a causa di una parziale occlusione dei mesopori del supporto da parte delle particelle metalliche. 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 $190 \text{ m}^2/\text{g}$.

5.3 Test di attività catalitica

I materiali sono stati testati nella reazione di *bi-reforming* a diversi campi magnetici e diversa composizione della miscela in ingresso in un impianto a letto fisso realizzato in casa, il cui schema è riportato in Figura 3. L'acqua è vaporizzata e trascinata da un flusso di azoto costante ($90 \text{ ml}/\text{min}$) che costituisce anche lo standard interno per il calcolo della composizione volumetrica delle miscele, prima di unirsi al flusso di metano e anidride carbonica. L'acqua non reagita è condensata con un sistema di trappole prima che la miscela

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 ($1,54\text{\AA}$), β denota la larghezza a metà altezza del picco (FWHM).

raggiunga il microgascromatografo. La conversione del metano e della CO₂ sono state calcolate utilizzando la seguenti equazioni:

$$X_{CH_4} = 100 \cdot \frac{F_{tot}^{in} \cdot CH_4^{in} - F_{tot}^{out} \cdot CH_4^{out}}{F_{tot}^{in} \cdot CH_4^{in}} \quad (8)$$

$$X_{CO_2} = 100 \cdot \frac{F_{tot}^{in} \cdot CO_2^{in} - F_{tot}^{out} \cdot CO_2^{out}}{F_{tot}^{in} \cdot CO_2^{in}} \quad (9)$$

dove F_{tot}^{in} è il flusso totale in ingresso, F_{tot}^{out} è il flusso totale in uscita; $CH_4^{in,out}$ e $CO_2^{in,out}$ sono le frazioni volumetriche in entrata ed in uscita dal reattore. Le frazioni volumetriche di H₂ e CO sono utilizzate per il calcolo della produttività.

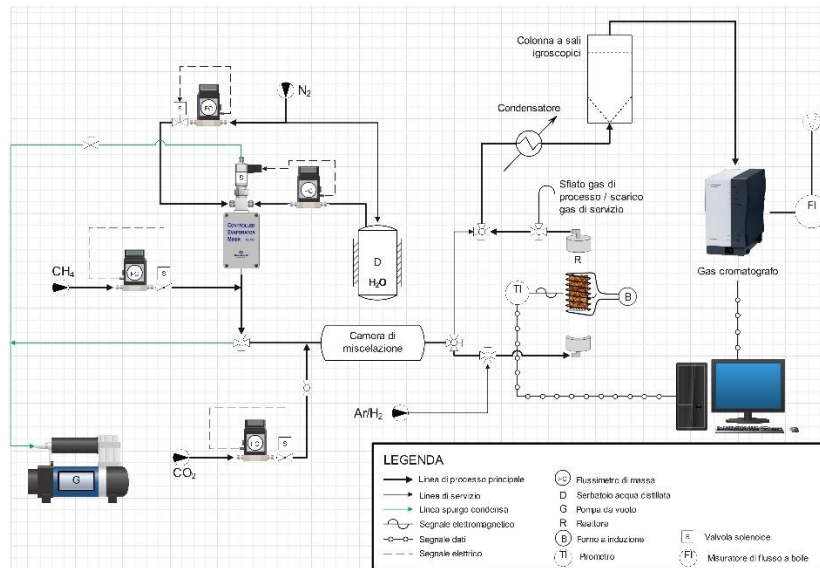


Figura 3. Schema dell'impianto sperimentale implementato nel corso dell'attività.

La composizione del biogas varia in funzione della materia prima utilizzata per produrlo e dei parametri del processo di fermentazione, pertanto, sono state inviate ai catalizzatori miscele con diversi rapporti (H₂O/CO₂) di alimentazione per testarne l'attività. In Figura 4 riportiamo i valori di conversione ottenuti per il catalizzatore Ni₃₀Co₇₀S₂₀ a campi magnetici crescenti e per tre diverse composizioni della miscela in ingresso, insieme alla produttività di H₂ e CO.

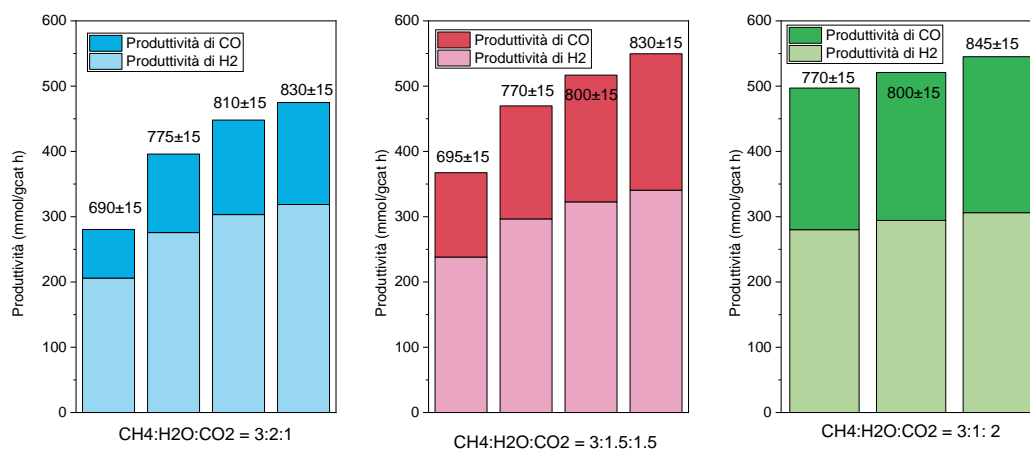
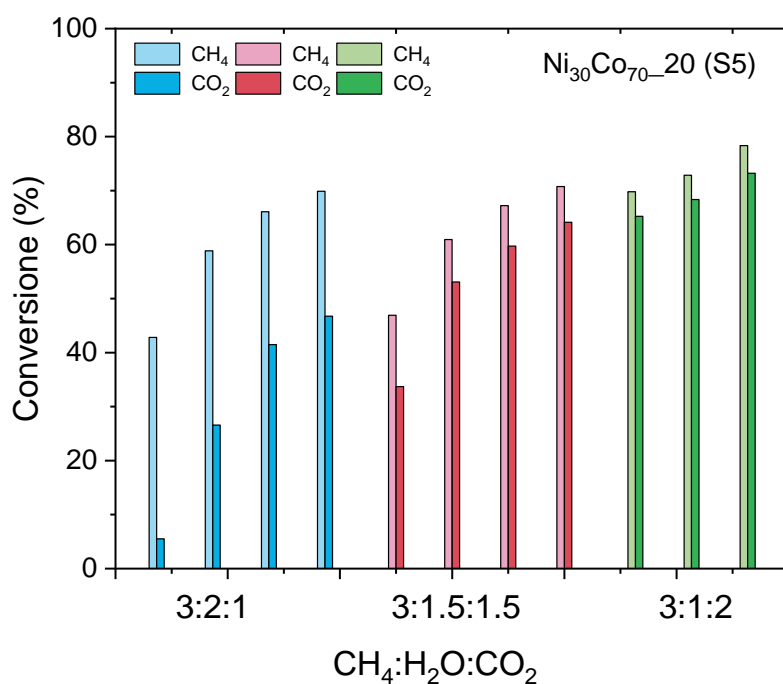


Figura 4. Conversione del metano (flusso inviato 180ml/min) e della CO₂ misurate sullo stesso catalizzatore Ni₃₀Co₇₀S₂₀ per tre rapporti di alimentazione e diversi campi magnetici applicati (B=19.5,23.1, 24.8, 26.6mT). In (b) la corrispondente produttività di idrogeno e CO e le temperature raggiunte dal catalizzatore.

Mentre la conversione del metano è poco sensibile alla variazione di composizione della miscela in ingresso è evidente come la conversione dell'anidride carbonica aumenta all'aumentare della sua concentrazione in miscela. Parallelamente la produzione di idrogeno si abbassa a favore di un aumento del CO prodotto. La conversione della CO₂ è sempre inferiore a quella del metano a causa della reazione (3)-reverse water gas shift.

L'aumento della temperatura sviluppata sul catalizzatore per effetto del campo magnetico ha naturalmente un effetto positivo sulle conversioni sia del metano che della CO₂. I valori di conversione maggiori si osservano per il rapporto di alimentazione più ricco in CO₂ ad indicare una buona attività del catalizzatore ad elevato contenuto di cobalto nel valorizzarla.

In figura 5 è mostrata, per il campione Ni₅₀Co₅₀S₂₀ la variazione delle conversioni in funzione della potenza necessaria alla generazione del campo magnetico. Come nel caso precedente, il rapporto H₂O/CO₂ incide poco sulla conversione del metano mentre la conversione della CO₂

aumenta all'aumentare della sua concentrazione in miscela. Ciò si ripercuote sulla produttività del CO con conseguente diminuzione del rapporto H_2/CO da valori >2 a ~ 1.2 .

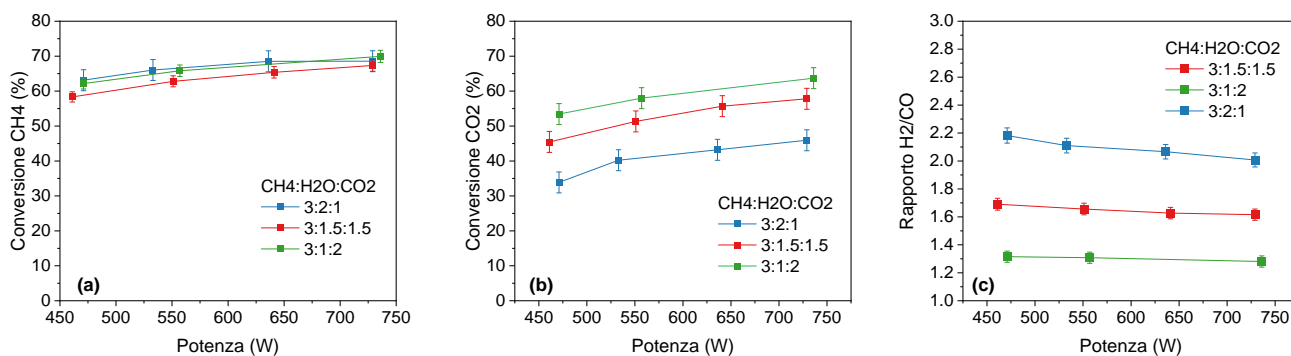


Figura 5. Effetto della potenza fornita al reattore sulla conversione del metano (a), della CO_2 (b) e sul rapporto H_2/CO (c) per tre diversi rapporti di alimentazione. $Ni_{50}Co_{50}S_{20}$.

Il rapporto molare H_2/CO è generalmente considerato un criterio per definire la qualità del syngas e come riportato in Fig. 5c può essere modificato controllando il rapporto dei reagenti nel flusso di alimentazione.

Un esempio di come è possibile variare il rapporto H_2/CO a seconda della composizione della miscela reagente è riportato in Figura 6, a campo magnetico costante. La conversione del metano cresce leggermente all'aumentare della concentrazione della CO_2 in miscela a dimostrazione dell'abilità del catalizzatore di valorizzare la CO_2 . A questo aumento di conversione si associa un aumento del CO prodotto a scapito dell'idrogeno ed il valore del rapporto H_2/CO tende all'unità, valore associato al processo di dry reforming.

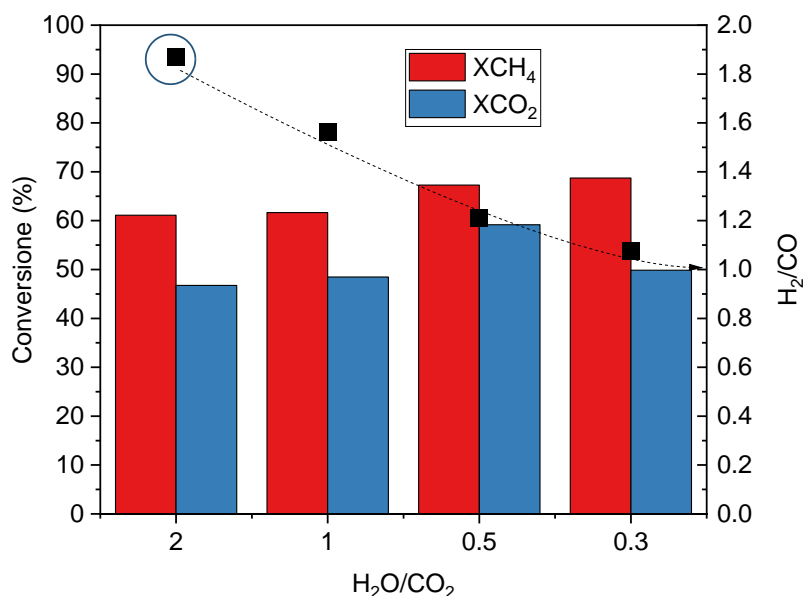


Figura 6. Conversione del metano e dell'anidride carbonica in funzione del rapporto H_2O/CO_2 nella miscela in ingresso a parità di campo magnetico applicato ($T=690^{\circ}C \pm 15$). Il rapporto metano/co-reagenti è stato tenuto costante e pari a 1. $Ni_{50}Co_{50}S_{20}$.

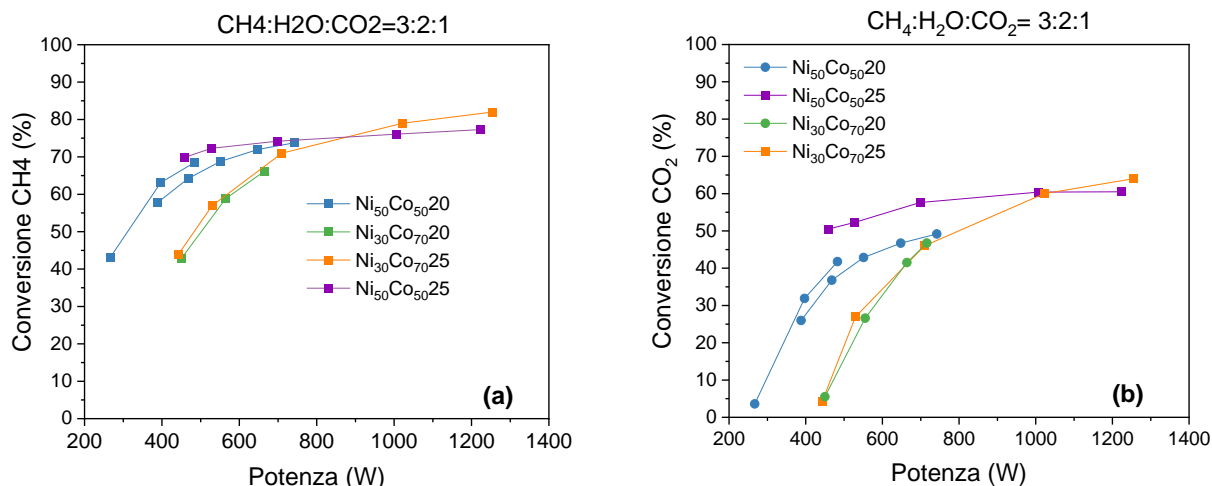


Figura 7. Andamento della conversione del metano e della CO₂ al variare della potenza fornita all'induttore per la generazione del campo magnetico per diversi catalizzatori preparati.

In Figura 7 riportiamo i valori di conversione misurati per diversi catalizzatori in funzione della potenza utilizzata per generare il campo magnetico. L'andamento a plateau è spiegabile considerando che la magnetizzazione dei campioni in funzione del campo magnetico applicato va a saturazione. L'energia dissipabile pertanto è limitata e aumentare la potenza non produce apprezzabili aumenti di temperatura (e pertanto di conversione). I catalizzatori più ricchi in cobalto sono in grado di raggiungere temperature più elevate ma hanno bisogno di campi magnetici maggiori per avere valori di conversione paragonabili ai campioni meno ricchi. **Il campione Ni₅₀Co₅₀25 risulta il più performante.**

Il processo di bi-reforming che utilizza un rapporto stechiometrico metano:reagenti 1:1 (quale quello utilizzato in questa sperimentazione) ha come principale controindicazione la deposizione di carbone, che a lungo andare inibisce l'attività catalitica e che può essere limitata solo utilizzando temperature molto elevate a scapito di un aumento dei consumi energetici. È possibile operare in un intervallo ottimale di temperature e pressioni che siano di interesse pratico e che da un punto di vista termodinamico limitino la formazione di carbone, aumentando il rapporto stechiometrico metano/reagenti. È stato pertanto eseguito un'ulteriore test reattivo utilizzando una miscela con rapporto CH₄:(H₂O+CO₂)= 1:4 i cui risultati (Figura 8) mostrano dati di conversione del metano superiori al 95% ed una conversione dell'anidride carbonica intorno al 20%. In queste condizioni il rapporto dei prodotti H₂/CO è pari a 1.5. L'attività è rimasta stabile durante le 10h di test iniziale e non è stata osservata deposizione di carbone.

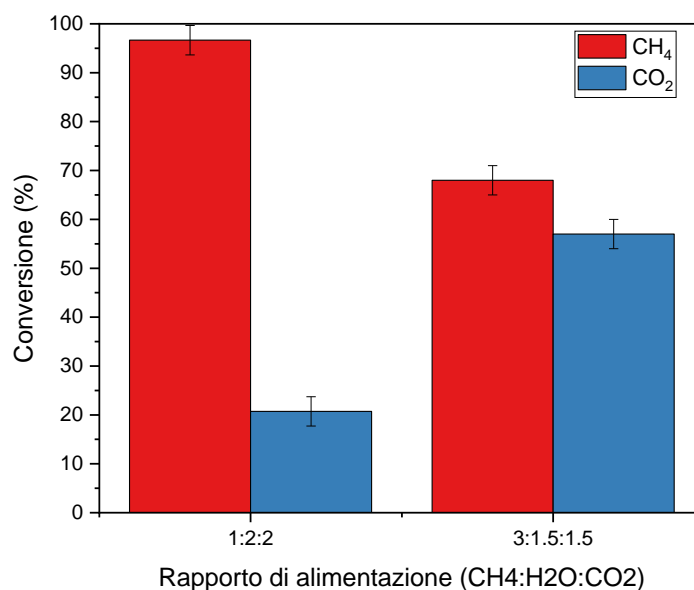


Figura 8. Conversione del metano e dell'anidride carbonica utilizzando lo stesso catalizzatore in presenza di due miscele reattive a differente rapporto di alimentazione. Temperatura del catalizzatore (720°C)GHSV 6000^{h-1} Campione: Ni₅₀Co₅₀A25. Il rapporto H₂/CO è pari a 1.5 e 1.6.

5.4 Caratterizzazione morfologico-strutturale dei catalizzatori post reforming

Tutti i catalizzatori sviluppati, utilizzati con miscele CH₄:H₂O:CO₂ 3:2:1 e 3:1.5:1.5, non hanno mostrato formazione di carbone e si candidano ad un futuro upscaling. Per concentrazioni di CO₂ piu' elevate i catalizzatori hanno mostrato formazione di coke (vedi report cobeneficiario).

Anche i catalizzatori stabili alla deposizione di carbone hanno subito delle modifiche, in particolare è cresciuta la dimensione delle nanoparticelle (report co-beneficiario) ed è diminuita l'area specifica superficiale.

La **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** Figura 9 mostra l'isoterma di adsorbimento/desorbimento di azoto a 77K per il campione Ni₃₀Co₇₀A25 fresco, rappresentativa per i vari campioni preparati, e dopo il suo utilizzo nel processo di bi-reforming. Tutte le isoterme, 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. La superficie specifica del campione diminuisce da 140±15m²/g (catalizzatore fresco) a 60±5m²/g catalizzatore utilizzato. La distribuzione delle porosità (inserto nel grafico) subisce delle profonde modifiche con riduzione del volume mesoporoso.

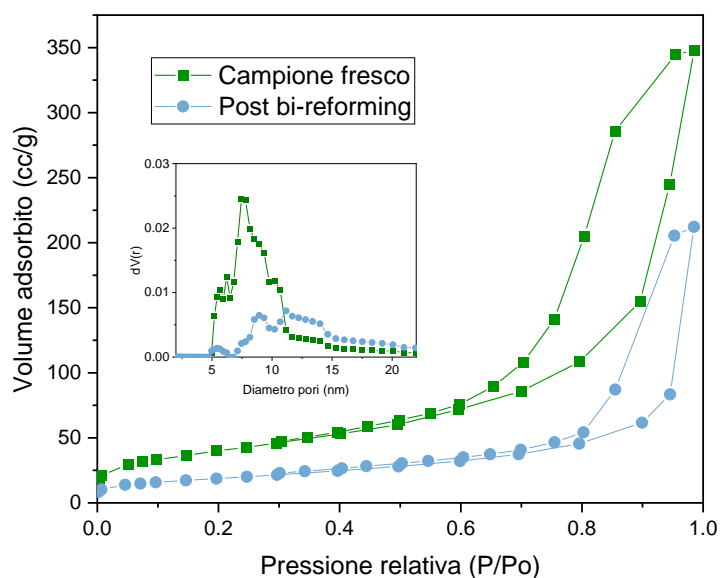


Figura 9. Isotherma di adsorbimento di azoto a 77K per il campione $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{70}\text{A}_{25}$ fresco e dopo 30h di operazione nelle condizioni 3:2:1. Nell'inserto è riportata la distribuzione dei pori in funzione del loro diametro. Nonostante la crescita delle nanoparticelle vada ad occludere parzialmente i pori non è stata riscontrata perdita di attività apprezzabile durante la durata della prova.

La perdita di particelle di NiCo incapsulate in uno strato di carbonio è la ragione principale di una iniziale disattivazione del catalizzatore in presenza di una maggiore concentrazione di anidride carbonica (miscela 3:1:2) come mostrato nel report del co-beneficiario ed in figura 10 dove sono evidenziati il segnale tipico del carbone amorfo (22°) ed il picco più intenso della grafite cristallina (25.9°).

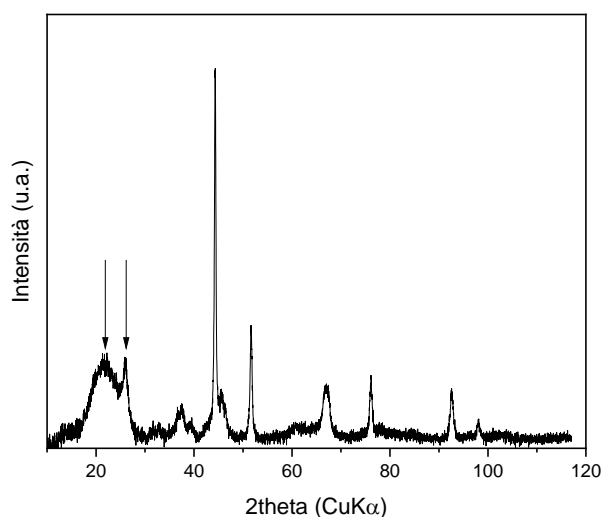


Figura 10. Spettro di diffrazione X del campione $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{70}\text{S}_{20}$ dopo 6 ore di utilizzo con miscela 3:1:2 in un range di temperatura 750°C - 850°C .

In conclusione i materiali sviluppati hanno tutti mostrato una buona attività nel processo di bi-reforming. Il campione $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}\text{A}_{25}$, a parità di campo magnetico (e quindi di consumi), è quello che valorizza meglio l'anidride carbonica fornendo migliori valori di attività. Per valori di

concentrazione della CO₂ in miscela fino al 25% (3:1.5:1.5) non è stata osservata formazione di carbone e la crescita delle dimensione delle nanoparticelle non ha causato diminuzione di attività nelle condizioni testate. Il campione Ni₃₀Co₇₀A25 nonostante inizialmente abbia fornito buoni valori di attività catalitica è risultato di gestione più problematica nel riscaldamento. Come riportato dal co-beneficiario il superamento della temperatura di stabilizzazione del supporto (900°) per effetto del campo magnetico ha prodotto accrescimento eccessivo delle nanoparticelle ed ha evidenziato una disomogeneità nella distribuzione della temperatura nel reattore.

5.5 Riferimenti bibliografici

- [1] U.S. Mohanty, M. Ali, M.R. Azhar, A. Al-Yaseri, A. Keshavarz, S. Iglauer, Current advances in syngas (CO + H₂) production through bi-reforming of methane using various catalysts: A review, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 32809–32845. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.097>.
- [2] M. Dan, M. Mihet, M.D. Lazar, Hydrogen and/or syngas production by combined steam and dry reforming of methane on nickel catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 26254–26264. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.158>.
- [3] IEA Bioenergy, The role of biogas and biomethane in pathway to net zero, (2022) 1–10.
- [4] C. Acquarola, T. Bhatelia, V. Pareek, M. Ao, M.T. Shah, Optimized Process for Methanol Production via Bi-reforming Syngas, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 61 (2022) 5557–5567. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04904>.
- [5] F. Varsano, M. Bellusci, V. Poletto-Dotsenko, Sintesi di catalizzatori magnetici supportati a base NiCo per processi di produzione di idrogeno. RdS_PTR 22-24_PR 1.4_LA5.3_117
- [6] 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* 418 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114049>.
- [7] C. Scarfiello, M. Bellusci, L. Pilloni, D. Pietrogiacomì, A. La Barbera, F. Varsano, Supported catalysts for induction-heated steam reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 134–145. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.262>.

6 Pubblicazioni scientifiche

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

7 Eventi di disseminazione

Lista degli eventi di disseminazione eventualmente scaturiti dall'attività svolta

A. Benedetti, M. Bellusci, D. Pietrogiacomi, A. Masi, F. Varsano, Ni₅₀Co₅₀ nanoparticles supported on γ -Al₂O₃ for induction heated reforming reactions, Nanoinnovation 2023, Roma 18-22 settembre

S. Malandrino, M. Bellusci, D. Pietrogiacomi, F. Varsano, Bi-reforming of methane powered by induction on supported magnetic NiCo nanoparticles, Nanoinnovation 2024, Roma 9-13 settembre

A. Benedetti, Catalizzatori a base di Ni e Co supportati su Al₂O₃ riscaldati mediante induzione elettromagnetica per reazioni di reforming, discussione tesi di laurea dicembre 2023