

Ricerca di Sistema elettrico



Caratterizzazione di catalizzatori magnetici per la produzione di idrogeno: correlazione struttura-reattività (LA5.6)

Daniela Pietrogiacomì, Maria Cristina Campa, Chiara Caponera



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Caratterizzazione di catalizzatori magnetici per la produzione di idrogeno: correlazione struttura-reattività

CARATTERIZZAZIONE DI CATALIZZATORI MAGNETICI PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO: CORRELAZIONE STRUTTURA-REATTIVITÀ (LA 5.6)

Daniela Pietrogiacomi, Maria Cristina Campa, Chiara Caponera (Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma)

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: *LA5.6*

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

Responsabile del Work Package: *Francesca Varsano (ENEA)*

Responsabile Linea di Attività: *Università degli Studi "La Sapienza" - Dipartimento di Chimica*

Mese inizio previsto: *Gennaio 2023*

Mese inizio effettivo: *Gennaio 2024*

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: "Caratterizzazione di catalizzatori magnetici per la produzione di idrogeno: correlazione struttura-reattività". Si ringraziano il Dott. Francesco Mura e il Dott. Gianluca Zanellato del CNIS-SNNLab Sapienza per la raccolta di alcuni dati inerenti le attività svolte.

Indice

1	Risultati attesi	4
2	Risultati ottenuti	4
2.1	Considerazioni sulla base dell'analisi chimica spettrofotometrica	5
2.2	Considerazioni sulla base dell'analisi morfologica mediante microscopia elettronica	5
2.3	Considerazioni sull'attività catalitica nei processi di reforming con riscaldamento convenzionale	6
2.4	Potenziamento del biogas	7
3	Prodotti attesi	8
4	Prodotti sviluppati	8
4.1	Indagine esplorativa sul potenziamento del biogas	8
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	8
6	Sintesi delle attività svolte	9
6.1	Caratterizzazione	9
6.2	Studio catalitico	9
7	Dettaglio delle attività svolte	9
7.1	Caratterizzazione analitica mediante spettrofotometria in assorbimento atomico ..	9
7.2	Caratterizzazione morfologica	11
7.2.1	Strumentazione e procedura di analisi delle immagini	11
7.2.2	Campioni "freschi"	11
7.2.3	Campioni post-catalisi per steam-reforming (SR)	12
7.2.4	Campioni post-catalisi per Bi-reforming (BR)	13
7.3	Studio catalitico in riscaldamento convenzionale	17
7.3.1	Attività e stabilità nel Reforming di CH ₄ con CO ₂	17
7.3.2	Attività nell'ODR al variare della concentrazione della miscela	19
7.3.3	Attività al variare del contenuto di H ₂ O e del tempo di contatto della miscela	19
7.3.4	Arricchimento del biogas sul campione Ni ₅₀ Co ₅₀ /Al ₂ O ₃	20
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	22
9	Pubblicazioni scientifiche	22
10	Eventi di disseminazione	22
Indice delle figure		
Figura 2.1 – Immagini FESEM del campione Ni ₅₀ Co ₅₀ fresco (sinistra) e dopo reazione di BR a 750 °C circa (destra)		

Figura 2.2 - Conversioni, rese e selettività dei vari processi di reforming sul catalizzatore Ni ₅₀ Co ₅₀ /Al ₂ O ₃ a T=750°C e F=150cc/min.....	7
Figura 7.1 Immagini FESEM dei campioni "freschi" Ni ₅₀ Co ₅₀ A25 (alto) e Ni ₃₀ Co ₇₀ A25 (basso) e relative distribuzioni della dimensione delle particelle metalliche.	12
Figura 7.2 Immagine SEM di Ni ₅₀ Co ₅₀ A25 post-SR e distribuzione delle dimensioni delle particelle.	13
Figura 7.3 Immagini SEM del campione Ni ₃₀ Co ₇₀ A25 post SR e distribuzione delle dimensioni delle particelle metalliche su un granulo interno grigio (alto) e su uno esterno nero (basso). ..	13
Figura 7.4 Immagini SEM del campione Ni ₅₀ Co ₅₀ A25 post BR e distribuzioni delle dimensioni delle particelle: zona A (alto), B (centro), C (basso).	14
Figura 7.5 Immagini SEM del campione Ni ₃₀ Co ₇₀ A25 post BR e distribuzioni delle dimensioni delle particelle su un granulo esterno nero (alto) e su uno interno grigio (basso).	15
Figura 7.6 Immagini FESEM e analisi EDX per il campione Ni ₅₀ Co ₅₀ S20 post-BR con miscela CH ₄ :H ₂ O:CO ₂ =3:1:2.	16
Figura 7.7 Attività e rapporto H ₂ /CO in funzione di T per Ni ₅₀ CO ₅₀ A25 nei vari processi di reforming.	17
Figura 7.8 - Attività in funzione del tempo per Ni ₅₀ CO ₅₀ A25 nei processi DR, ODR e BR a T costante.	18
Figura 7.9 - Attività nell'ODR per Ni ₅₀ CO ₅₀ A25 con miscela CH ₄ :O ₂ :CO ₂ =8:0.4:8 (sinistra). Produttività al crescere della concentrazione della miscela (destra).	19
Figura 7.10 - Attività catalitica di Ni ₅₀ CO ₅₀ A25 nel BR con miscela CH ₄ :H ₂ O:CO ₂ =6:x:6 al variare del contenuto di acqua (x = 0.6, 1.2 e 1.8%).	20
Figura 7.11 - Attività catalitica di Ni ₅₀ CO ₅₀ A25 al variare del tempo di contatto nel BR a T=650°C.....	20
Figura 7.12 - Attività e selettività per la metanazione con miscele CO ₂ +H ₂ a diverse condizioni di reazione.....	21

Indice delle tabelle

Tabella 7-1 - Campioni, parametri utilizzati per la preparazione e per l'analisi AAS.	10
Tabella 7-2 - Analisi morfologica	16

1 Risultati attesi

L'attività di ricerca LA5.6 prevedeva un supporto alle attività di ENEA (LA 5.3 e LA5.4) per lo sviluppo di materiali magnetici nano-strutturati a base di lega NiCo supportata su γ -Al₂O₃, efficienti nel riscaldamento mediante induzione magnetica e applicati in processi altamente endotermici quali steam- e dry-reforming del metano. In questo contesto, la LA5.6 doveva contribuire a:

- 1) caratterizzare composizione e morfologia dei catalizzatori, fornendo
 - a. una metodologia ottimizzata per la dissoluzione di campioni solidi;
 - b. i dati di quantità totale e quantità relativa dei metalli Ni e Co nel campione, mediante analisi spettrofotometrica in assorbimento atomico (AAS) delle soluzioni ottenute dalla dissoluzione;
 - c. l'analisi dei parametri specifici del metodo di preparazione idonei ad influenzare la composizione dei campioni;
 - d. una raccolta di immagini di microscopia elettronica FESEM a varie magnificazioni, per determinare l'omogeneità della superficie dei campioni, le dimensioni delle particelle metalliche NiCo supportate, le variazioni morfologiche nei campioni post-catalisi rispetto ai corrispondenti catalizzatori freschi, e la eventuale deposizione di specie carboniose derivati da reazioni catalitiche collaterali.
- 2) Lo studio della reattività catalitica per il reforming del metano a syngas con miscele di composizione diversa da quelle utilizzate da ENEA, in condizioni di riscaldamento convenzionale (forno tubolare) con l'obiettivo di confrontare i dati di attività, selettività, rapporto di syngas ottenuto (H₂:CO) al variare della temperatura, miscela reagente, concentrazione totale e tempo di contatto.
- 3) La razionalizzazione complessiva dei risultati in termini di correlazioni struttura-reattività, grazie al confronto con i risultati delle LA5.3 e 5.4, sia in itinere che al termine del progetto.
- 4) Diffusione dei risultati attraverso partecipazioni a congressi, fiere, etc. e/o mediante pubblicazioni scientifiche.

2 Risultati ottenuti

Rispetto alla previsione, i risultati attesi sono stati pienamente ottenuti e sono stati utilizzati da ENEA per un avanzamento della conoscenza su parametri e condizioni operative che portano a catalizzatori efficienti nel riscaldamento a induzione e attivi e selettivi per la produzione di syngas da CO₂.

In particolare i catalizzatori NiCo supportati su γ -Al₂O₃ sviluppati presso ENEA (WP5-LA5.3 e LA5.4) sono stati caratterizzati mediante tecniche chimico-fisiche e sono stati studiati in processi di reforming catalitico con riscaldamento convenzionale.

L'attività ha fornito i seguenti risultati:

- la composizione chimica del campione in relazione alla concentrazione totale e relativa dei precursori metallici in soluzione;
- le dimensioni delle particelle nei catalizzatori freschi;
- la variazione delle dimensioni delle nanoparticelle nel catalizzatore post-catalisi, in seguito allo stress termico e al contatto con diverse miscele reagenti, anche in relazione alla posizione nel letto catalitico;

- sul catalizzatore più promettente in relazione ai risultati di catalisi magnetica, dati di reattività con riscaldamento convenzionale in processi di reforming con CO₂ a diverse composizioni di miscela reagente;
- dati di reattività sullo stesso materiale nel processo di potenziamento del biogas mediante trasformazione della CO₂ in CH₄.

2.1 Considerazioni sulla base dell'analisi chimica spettrofotometrica

I valori di contenuto totale e quantità relativa dei metalli nelle nanoparticelle di lega NiCo, ottenuti mediante analisi spettrofotometrica in assorbimento atomico, hanno chiarito che il metodo di preparazione della co-impregnazione messo a punto da ENEA è efficace per la produzione di campioni in maniera riproducibile. Infatti:

- il metodo introduce una quantità totale di metalli pari a circa 70% della quantità nominale in soluzione, suggerendo un valore limite di saturazione della superficie con i cationi metallici.
- il metodo introduce una quantità relativa dei metalli nel rapporto atomico molto simile rispetto a quello nominale nella soluzione della preparazione (60/40, 50/50 e 30/70), suggerendo simile forza dell'interazione di adsorbimento dei due cationi con i siti del supporto allumina.

2.2 Considerazioni sulla base dell'analisi morfologica mediante microscopia elettronica

La morfologia superficiale dei catalizzatori e delle particelle di lega NiCo è stata ottenuta da immagini di microscopia elettronica FESEM (FE-SEM, Auriga Zeiss) e corredata da analisi EDX, sia nei campioni "*freschi*" (calcinati a 600 °C e poi ridotti *in situ* in H₂ a 900 °C) che in quelli dopo l'uso nelle reazioni di steam-reforming e bi-reforming del CH₄ condotte per riscaldamento magnetico (*post-catalisi*). L'analisi delle immagini mediante software (Image-J) ha permesso di ricavare le distribuzioni delle dimensioni delle particelle metalliche e da queste la stima dei valori di dispersione della lega e della sua area superficiale specifica.

Nei campioni freschi le particelle metalliche (evidenziate sia con detector ad elettroni secondari che retro-diffusi) risultano di un unico tipo (in accordo con l'evidenza XRD di formazione di una lega), omogeneamente distribuite sulla superficie del supporto, di forma sferica e dimensioni abbastanza uniformi, leggermente più grandi nel campione Ni₃₀Co₇₀ rispetto al Ni₅₀Co₅₀, ma comunque con dimensioni medie entro i 40 nm.

E' stata dedotta quindi l'efficacia del metodo di preparazione nell'ottenere, per valori di caricamento totale in metalli 20-25% in peso, una distribuzione omogenea sul supporto di nanoparticelle di lega attive per la reazione di reforming e per il riscaldamento via induzione magnetica.

Nei campioni post-reazione le nanoparticelle sono risultate più grandi rispetto ai catalizzatori freschi e in alcuni casi di forma leggermente allungata, indicando un effetto di sintering con crescita preferenziale in una direzione (111 sulla base dell'analisi XRD).

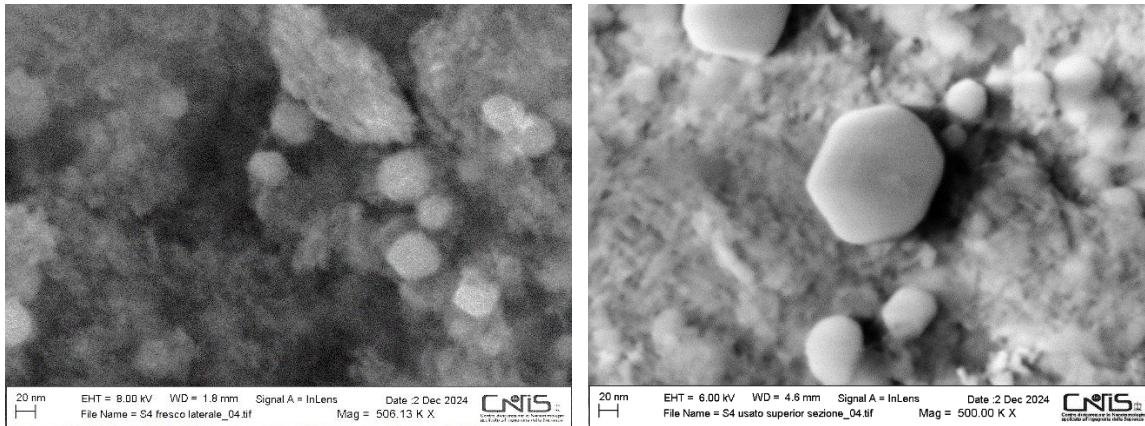


Figura 2.1 – Immagini FESEM del campione $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ fresco (sinistra) e dopo reazione di BR a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ circa (destra).

Sulla base della discussione dei dati con ENEA sono emersi i seguenti aspetti:

- l'entità del sintering delle nanoparticelle dipendeva dal contenuto relativo Ni:Co che condiziona la temperatura massima raggiunta per induzione magnetica e quindi la conversione massima: un eccesso di Co (Ni:Co=30:70) porta a temperature locali $\geq 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ provocando marcati effetti di aggregazione sia del supporto che delle nanoparticelle. Il rapporto Ni:Co=50:50 è risultato un compromesso efficace per raggiungere temperature abbastanza elevate da favorire l'attività ma non troppo da promuovere il sintering;
- l'entità del sintering delle nanoparticelle dipendeva anche dalla loro posizione nel reattore (altezza nel letto catalitico e vicinanza alle pareti), evidenziando quindi gradienti di temperatura presenti nel reattore durante la reazione.
- l'entità del sintering sembra essere maggiore durante steam reforming rispetto al bireforming a causa dell'alta concentrazione di H_2O nella miscela reagente.
- mentre post-reazione di steam reforming non sono stati mai osservati depositi carboniosi dovuti a reazioni collaterali, le immagini post-bireforming hanno evidenziato che la sostituzione dell' H_2O con la CO_2 diminuisce le proprietà ossidanti gassificanti della miscela reagente portando alla formazione di grandi quantità di nanotubi di carbonio quando il rapporto $[\text{CO}_2]/[\text{H}_2\text{O}] > 1$.

2.3 Considerazioni sull'attività catalitica nei processi di reforming con riscaldamento convenzionale

Il catalizzatore $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, scelto per le promettenti proprietà magnetiche, è risultato molto attivo per il *reforming* di CH_4 con CO_2 a syngas utilizzando un sistema di riscaldamento convenzionale in forno tubolare. In tutti i processi considerati, dry-reforming (DR, CH_4+CO_2), bi-reforming (BR, $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$) e dry-reforming ossidativo (ODR, $\text{CH}_4+\text{CO}_2+\text{O}_2$), la conversione di CO_2 è massima mantenendo un rapporto di alimentazione $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, con conversioni, rese e selettività verso H_2 che a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ sono $> 90\%$. Mentre una lenta decrescita si osserva nel DR con la miscela CH_4+CO_2 , le piccole quantità di O_2 o H_2O aggiunte alla miscela rendono l'attività stabile nel tempo.

Tuttavia, in aggiunta ad un piccolo contributo della reazione collaterale Reverse Water Gas Shift, la presenza degli ossidanti H_2O e O_2 porta alla prevalenza della CPO e SR del CH_4 , che riducono leggermente la conversione di CO_2 .

Le misure di produttività al variare del flusso totale a parità di concentrazione ($[CH_4]=[CO_2]=6\%$, $[H_2O]=0.6\%$) hanno dato indicazioni che il catalizzatore $Ni_{50}Co_{50}$ opera in regime diffusionale anche a $650\text{ }^\circ\text{C}$ e con flusso 425 ml/min . Nonostante tale limitazione, le misure di produttività di H_2 all'aumentare della concentrazione della miscela reagente hanno mostrato attività linearmente crescente, indicando che il catalizzatore è bel distante dalla sua massima performance, probabilmente perché non opera a copertura massima dei siti attivi.

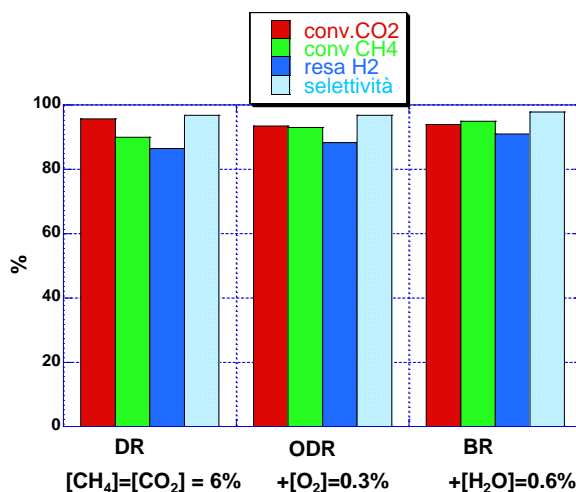


Figura 2.2 - Conversioni, rese e selettività dei vari processi di reforming sul catalizzatore $Ni_{50}Co_{50}/Al_2O_3$ a $T=750\text{ }^\circ\text{C}$ e $F=150\text{ cc/min}$.

L'aggiunta di piccola quantità di ossidanti (O_2 e H_2O) alla miscela, nonostante competa per la valorizzazione della CO_2 , non comporta sostanziali variazioni dell'attività ma anzi ne aumenta la stabilità nel tempo evitando la deposizione di specie carboniose.

Questi risultati rendono tali sistemi promettenti per la valorizzazione dell'anidride carbonica presente nei gas di coda di impianti industriali. Uno sviluppo successivo dell'attività di ricerca sarà la valutazione dell'attività in miscele di composizione vicina ai fumi reali, contenenti contemporaneamente O_2 e H_2O .

2.4 Potenziamiento del biogas

In aggiunta alle attività programmate, è stata svolta una ulteriore sperimentazione per valutare l'efficacia del campione dotato di proprietà magnetiche promettenti come catalizzatore per la reazione di metanazione con CO_2 ($CO_2+4H_2\rightarrow CH_4+2H_2O$). Tale reazione consente il "potenziamento" in CH_4 del biogas da immettere nella rete del gas naturale. È stata quindi testata l'efficacia del catalizzatore $Ni_{50}Co_{50}/Al_2O_3$ mediante riscaldamento convenzionale. Data l'attuale configurazione dell'impianto sperimentale ed il rapporto stechiometrico della reazione, lo studio della reazione è stato limitato all'utilizzo di miscele diluite $[CO_2]=0.3\text{-}1\%$ e $[H_2]=1.33\text{-}4\%$ (v/v) variando il flusso totale tra 50 e 150 cc/min .

L'attività al variare della temperatura è massima a $400\text{ }^\circ\text{C}$, con resa massima di CH_4 di circa 30% ottenuta con la massima concentrazione della miscela ($[CO_2]=1\%$ e $[H_2]=4\%$), a tempo di contatto maggiore ($F_{tot}=50\text{ cc/min}$) e con miscela di composizione stechiometrica o in eccesso di H_2 ; al diminuire della $[H_2]$ diminuisce la selettività e la reazione predominante è la RWGS ($CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$).

Nonostante l'attività non molto alta, il sistema è risultato promettente per essere valutato in miscele più concentrate e con riscaldamento mediante induzione magnetica.

3 Prodotti attesi

La LA5.6 doveva produrre un report dettagliato dei dati sperimentali di caratterizzazione ed attività catalitica dei campioni prodotti da ENEA, comprendente:

- la metodologia messa a punto per l'analisi spettrofotometrica con assorbimento atomico per la determinazione della composizione dei catalizzatori a base di leghe NiCo supportate;
- i dati analitici quantitativi della composizione dei catalizzatori;
- le considerazioni relative ai parametri specifici del metodo di preparazione che influenzano la composizione dei campioni;
- le immagini di microscopia elettronica a varie magnificazioni corredate dalle relative mappe elementali e analisi quantitativa degli elementi individuati;
- i risultati dei test catalitici di reforming in condizioni di riscaldamento convenzionale;
- le considerazioni deducibili dalla combinazione dei risultati della caratterizzazione e dell'attività catalitica ottenuta sia con riscaldamento convenzionale che con induzione magnetica.

Inoltre, i risultati della ricerca ottenuti dal confronto con i dati provenienti dalle LA 5.3-ENEA e LA 5.4-ENEA saranno pubblicizzati mediante attività di diffusione con la partecipazione a congressi e/o mediante pubblicazioni scientifiche.

4 Prodotti sviluppati

La LA 5.6 ha prodotto il presente Report dettagliato contenente

- i dati sperimentali di caratterizzazione
- i dati sperimentali di attività catalitica,
- l'analisi dei dati e la discussione dei risultati ottenuti sulla base del confronto con i risultati ottenuti presso ENEA.

4.1 Indagine esplorativa sul potenziamento del biogas

In aggiunta a quanto previsto in fase di capitolato, la parte finale del Report presenta i dati relativi al processo catalitico di metanazione (produzione di metano a bassa temperatura da miscele di CO₂ e H₂) ottenuti sul catalizzatore Ni₅₀Co₅₀ avente le proprietà magnetiche più promettenti sulla base dei risultati della LA-ENEA.

Tali prove, non strettamente inerenti all'applicazione dei materiali oggetto del progetto (catalizzatori magnetici attivi per la produzione di syngas da metano ad alta temperatura), sono state effettuate per valutare l'applicabilità dei catalizzatori magnetici anche in altri processi di interesse emergente per la decarbonizzazione, quale l'arricchimento in metano del biogas, su richiesta della commissione in fase di revisione del progetto.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Sulla base del piano dei rischi predisposto, l'evento sfavorevole (rottura dell'apparato strumentale dovuta a vetustà o fatto accidentale con impossibilità momentanea a realizzare l'attività) non si è

verificato, anche come conseguenza di una attenta manutenzione ordinaria degli apparati strumentali. Pertanto non sono state riscontrate criticità sperimentali che abbiano portato a discostamenti dai risultati attesi.

Alcuni esperimenti per la determinazione dell'attività catalitica hanno comportato la sostituzione di parte degli apparati sperimentali (flussimetri per gas e reattore) con altri già in dotazione del laboratorio, al fine di rendere l'impianto adatto a fornire misure cinetiche in assenza di regime diffusionale.

6 Sintesi delle attività svolte

6.1 Caratterizzazione

Come previsto, la procedura analitica ottimizzata mediante spettrofotometria in assorbimento atomico ha fornito i dati di contenuto totale e relativo di Ni e Co dei campioni.

Dalle immagini di microscopia elettronica (FESEM) dei campioni prima e dopo reazione sono state ottenute le dimensioni delle particelle, il diametro medio ed i valori di dispersione e area superficiale specifica al variare della posizione nel reattore.

6.2 Studio catalitico

Il comportamento catalitico con riscaldamento convenzionale in condizioni stazionarie, espresso come attività e selettività al variare di temperatura, miscela reagente e tempo di contatto, ha mostrato la versatilità dei catalizzatori magnetici per la valorizzazione di CO₂ a syngas (H₂:CO) con miscele di varia composizione.

In uno studio preliminare il catalizzatore Ni₅₀Co₅₀ è risultato promettente anche per la reazione di metanazione per il potenziamento del bio-gas.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Caratterizzazione analitica mediante spettrofotometria in assorbimento atomico

Il contenuto in metalli nei campioni costituiti da Ni e Co su γ -Al₂O₃ con diverso rapporto Ni:Co (40:60, 50:50 o 30:70), preparati da ENEA (Tabella 6.1.3) è stato determinato mediante analisi spettrofotometrica in assorbimento atomico (spettrofotometro Varian SpectraAA-220).

I campioni contenenti Ni e Co in fase metallica su γ -Al₂O₃ sono stati solubilizzati con attacco acido (HF, >40%, ~ 2 mL) e HNO₃ (65%, ~ 2 mL), a T ambiente per una notte o a bagnomaria (60-80 °C) per ~ 2 ore con ulteriore aggiunta di 2 mL di HF e 2 mL di HNO₃. Il prodotto della dissoluzione è stato quindi diluito con H₂O distillata a circa 5 ppm.

Il campione Ni₅₀Co₅₀S₂₀O_x, con Ni e Co in fase ossido, è stato disciolto a bagnomaria a 80 °C per ~ 8 ore, con quantità maggiori di acidi (HF ~ 6 mL ; HNO₃ ~ 6 mL) e ~ 5 mL di H₂O distillata per mantenere costante il volume della soluzione.

Le % in peso di metallo sono state ottenute dai valori sperimentali di concentrazione in soluzione (ppmMe) con retta di calibrazione e la relazione $\% \text{ wt}_{\text{Me}} = \frac{\text{ppmMe} \cdot 100 \cdot \text{Vdil}}{m}$ (Vdil, volume di diluizione; m, quantità pesata di campione).

La Tabella 7.1 riporta il nome dei campioni, Ni_aCo_bX_Y (a,b:% in soluzione; X = V, A o S: identificativa dell'operatore della preparazione; y: % in peso analitica totale dei metalli), i dati della preparazione (concentrazione totale dei metalli in soluzione, T di calcinazione e di riduzione) e dell'analisi chimica in AAS (massa pesata, volume di diluizione, assorbanza sperimentale, % in peso di Co, Ni e di metallo totale e valore del rapporto Ni:Co). Nel caso di misure su più granuli dello stesso campione, sono stati riportati sia i dati medi (prima riga di ciascun campione) che i dati delle singole misure.

Tabella 7-1 - Campioni, parametri utilizzati per la preparazione e per l'analisi AAS.

	[Me _{tot}] _{sol} /M	T _{calc.} , T _{rid} /°C	Massa pesata/mg	1°V _{dil} (Ni)/L	ppm Ni	ppm Co	% wt Ni	% wt Co	% wt totale	Ni:Co
Ni₆₀Co₄₀ Valori nominali							18	12	30	1.5
Ni₆₀Co₄₀V25	8	600,900	17.2	0.5	4.367	3.260	12.7	9.5	22.2	1.3
Ni₆₀Co₄₀V25 (imp. seq.)*	8	600,900	17.1	0.5	4.906	4.249	14.3	12.4	26.7	1.2
Ni₅₀Co₅₀ Valori nominali							15	15	30	1.0
Ni₅₀Co₅₀V30	10	750,900	17.5	0.5	5.211	5.398	14.9	15.4	30.3	1.0
Ni₅₀Co₅₀A25							12.3	11.9	24.2	1.0
Granulo 1	8	600,900	25.9	1	3.198	3.157	12.4	12.2	24.5	1.0
Granulo 2	8	600,900	32.1	1	3.535	3.473	11.0	10.8	21.8	1.0
Granulo 3	8	600,900	30.7	1	3.997	3.775	13.0	12.3	25.3	1.1
Granulo 4	8	600,900	25.0	1	3.204	3.056	12.8	12.2	25.0	1.0
Ni₅₀Co₅₀S20	5	600,900	28.8	1	3.107	2.655	10.8	9.2	20.0	1.2
Ni₅₀Co₅₀S20_{ox}	5	600	26.8	1	2.723	2.592	10.2	9.7	19.9	1.1
Ni₅₀Co₅₀S20b	5	600,900					9.6	11.0	20.6	0.9
Ni₃₀Co₇₀ Valori nominali							9	21	30	0.43
Ni₃₀Co₇₀A25							7.6	15.7	23.3	0.48
Granulo 1	8	600,900	30.9	0.5	4.626	4.610	7.48	14.92	22.4	0.50
Granulo 2	8	600,900	26.9	0.5	4.685	4.554	8.72	16.96	25.7	0.51
Granulo 3	8	600,900	30.2	0.5	4.075	4.573	6.74	15.14	24.4	0.45
Ni₅₀Co₅₀S20	5	600,900					5.5	14.6	20.1	0.38

* preparazione mediante impregnazione in sequenza;

** seconda diluizione: analisi di Co effettuata con 250 mL di soluzione diluita a 500 mL.

Risultati:

Per tutti i campioni (metodo di co-impregnazione), il contenuto totale in metalli (Me) è sempre inferiore al valore nominale, ~70%, indicativo di un limite di saturazione della superficie di Al₂O₃, e dipende dalla concentrazione della soluzione: ~30% in peso con soluzione 10 M, ~25% con quella 8 M, ~20% con quella 5 M. Il contenuto relativo di metalli (Ni:Co) è pari a quello in soluzione per i campioni Ni₅₀Co₅₀ (~ 1), mentre risulta un po' superiore (0.48 vs 0.43) o inferiore (1.0-1.3 vs 1.5) al valore atteso per i campioni Ni₃₀Co₇₀ e Ni₆₀Co₄₀. Con la soluzione a concentrazione minore (5 M), la differenza tra valore atteso e ottenuto si ha anche per il campione Ni₅₀Co₅₀ (1.2-0.9 vs 1.0). L'interazione metallo-supporto, in teoria simile per i due metalli, risulta, poco più forte per Ni che per Co.

L'analisi è risultata riproducibile, nei limiti dell'errore sperimentale, su porzioni dello stesso campione con Ni e Co in fase ossido ($\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}\text{S}_{20}\text{O}_x$) o in lega ($\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}\text{S}_{20}$).

7.2 Caratterizzazione morfologica

7.2.1 Strumentazione e procedura di analisi delle immagini

Le immagini dei campioni sono state ottenute con microscopio elettronico a scansione FESEM (AURIGA Zeiss 405) dotato di detector ad elettroni retrodiffusi (BSD) ed a elettroni secondari (SE2). L'analisi delle immagini (software *ImageJ*) ha permesso, mediante il riconoscimento delle singole nanoparticelle, di determinare le rispettive dimensioni (diametro d) e di graficarne la distribuzione (Numero particelle $f(d)$). È stato determinato il diametro medio e , assumendo particelle di forma sferica, la dispersione (D) delle particelle e la loro area superficiale specifica ($S_{sp}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$):

$S_{sp} = \frac{6000}{\rho \cdot d_{va}}$ $(\%) D = 100 \frac{6 \cdot \left(\frac{v_m}{a_m}\right)}{d_{va}}$	<ul style="list-style-type: none"> • ρ = densità (g/cm^3) • d_{va} = diametro medio delle particelle (nm) • v_m = volume atomico nel bulk metallico (Å^3) • a_m = area di un atomo di superficie (Å^2)
--	--

Noti i valori ρ , v_m ed a_m per Ni e Co, sono stati ottenuti quelli per $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ e $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{70}$ assumendo una variazione lineare dei parametri relativi ai due metalli:

	$\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$	$\text{Ni}_{30}\text{Co}_{70}$
ρ (g/cm^3)	8,9	8,9
v_m (Å^3)	10,97	10,98
a_m (Å^2)	6,55	6,56

7.2.2 Campioni "freschi"

I campioni "freschi" (600 °C in aria + 900 °C in H_2 -Ar 3%) mostrano sulla superficie del supporto una distribuzione omogenea di particelle metalliche di forma simil-sferica e dimensioni abbastanza uniformi. Nei campioni $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{70}$ le particelle risultano leggermente più grandi di quelle dei $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ con distribuzione rispettivamente a 70 e a 80 nm. Le dimensioni delle particelle metalliche ottenute dalle immagini sono, entro l'errore sperimentale, simili a quelle determinate mediante XRD (Tabella 6.2.2), indicando che le particelle sono costituite per lo più da singoli cristalliti di lega. La forte interazione lega-superficie del supporto inibisce l'aggregazione dei cristalliti durante la riduzione a 900 °C in H_2 degli ossidi.

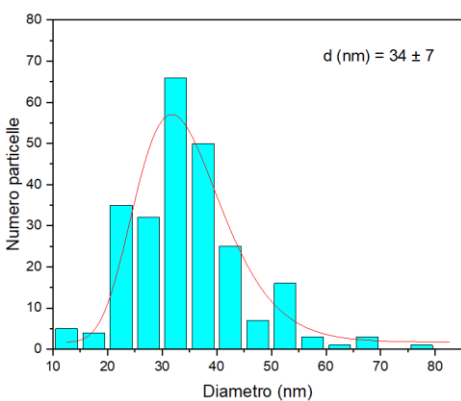
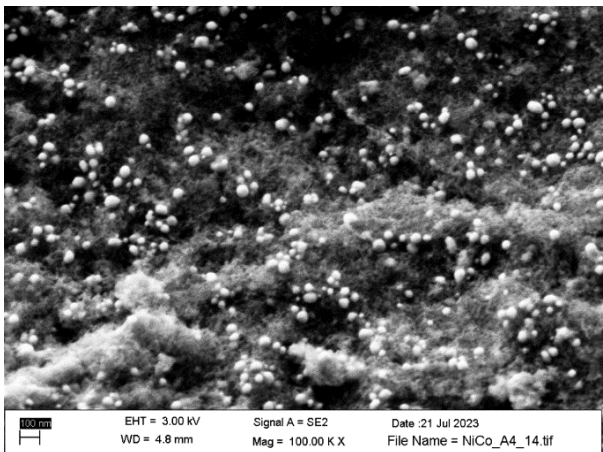
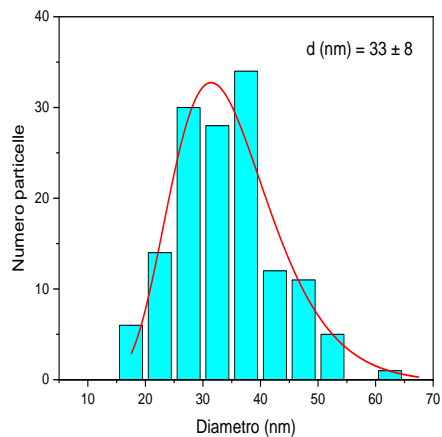
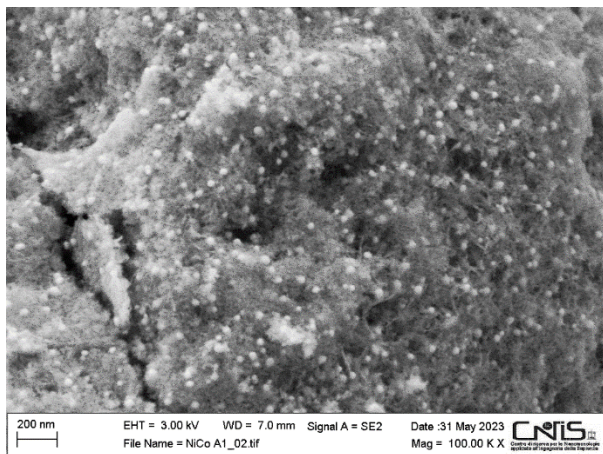


Figura 7.1 Immagini FESEM dei campioni “freschi” Ni₅₀Co₅₀A₂₅ (alto) e Ni₃₀Co₇₀A₂₅ (basso) e relative distribuzioni della dimensione delle particelle metalliche.

7.2.3 Campioni post-catalisi per steam-reforming (SR)

Il campione Ni₅₀Co₅₀A₂₅ post-SR presenta distribuzione omogenea delle nanoparticelle, ancora di forma simil-sferica e dimensione media simile al campione fresco (35 vs 33 nm), indicando che nel processo SR fino a T = 750 °C il sintering è limitato.

Per il campione Ni₃₀Co₇₀A₂₅, la distribuzione delle particelle metalliche è ancora omogenea, ma di dimensioni mediamente maggiori rispetto al campione fresco. Per i granuli “neri”, prossimi o a contatto della parete esterna (temperatura minore per fenomeni di dispersione) l’aumento è limitato (37 nm vs 34 nm), mentre è maggiore (70 nm vs 34 nm) per i granuli “grigi”, localizzati all’interno del reattore dove si ha prolungata esposizione a temperatura elevata (T = 850-900 °C).

Indipendentemente dalla posizione del granulo nel reattore, per l'elevata temperatura, la superficie del supporto mostra una forma più compatta, dovuta alla transizione da γ -Al₂O₃ a α -Al₂O₃, come indicato dalle misure XRD e di fisisorbimento di N₂ (ENEA).

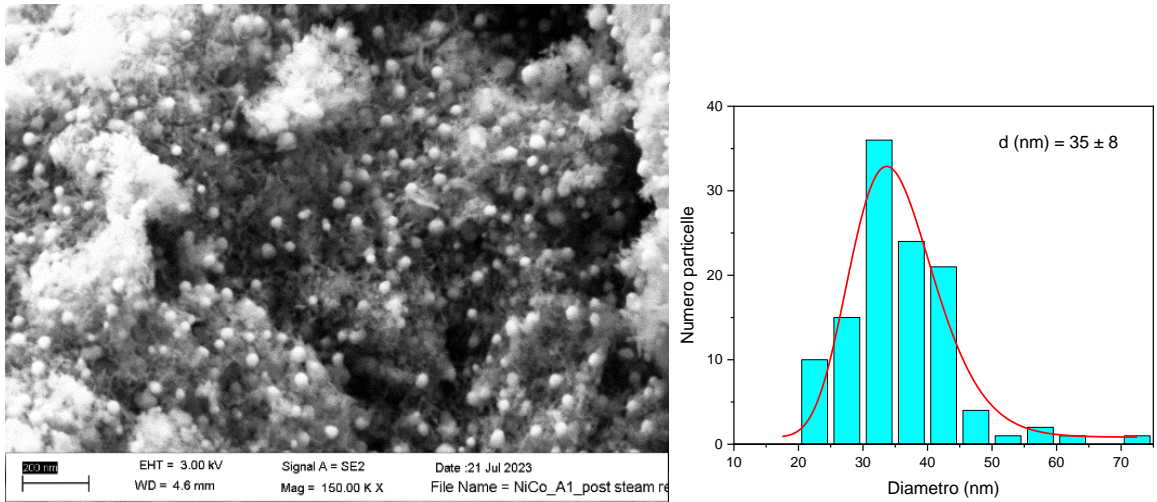


Figura 7.2 Immagine SEM di $Ni_{50}Co_{50}A_{25}$ post-SR e distribuzione delle dimensioni delle particelle.

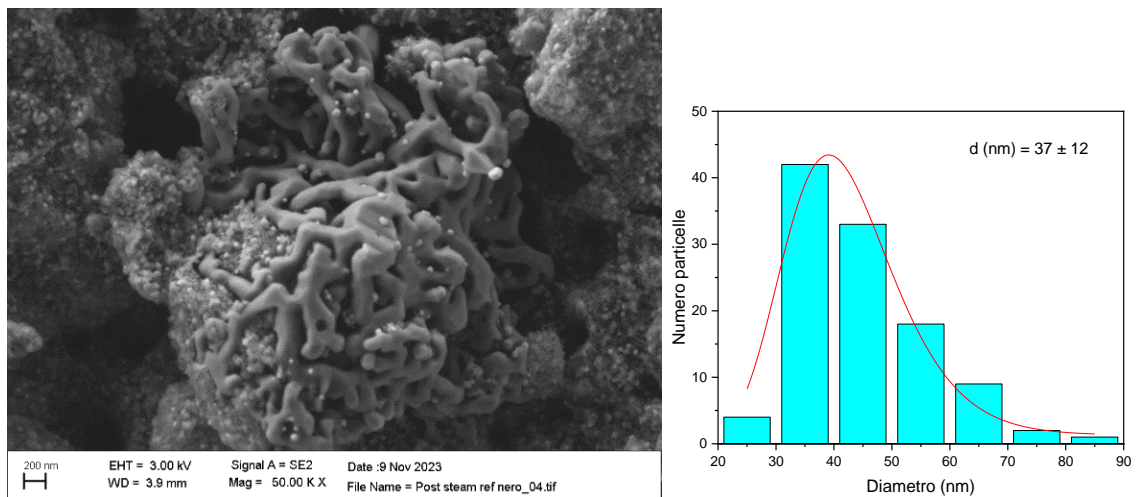
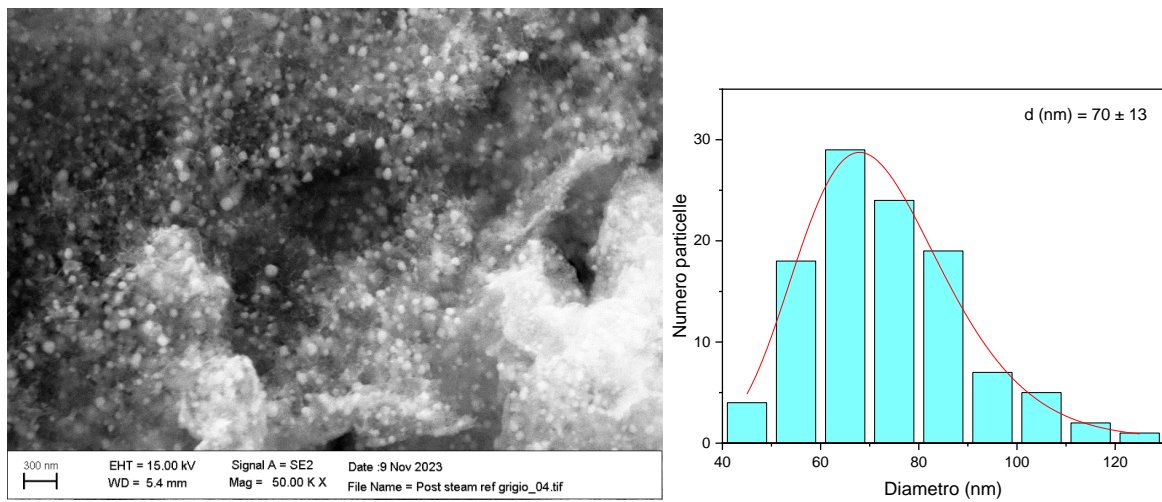


Figura 7.3 Immagini SEM del campione $Ni_{30}Co_{70}A_{25}$ post SR e distribuzione delle dimensioni delle particelle metalliche su un granulo interno grigio (alto) e su uno esterno nero (basso).

7.2.4 Campioni post-catalisi per Bi-reforming(BR)

Per il campione $Ni_{50}Co_{50}A_{25}$, dopo BR, si ha un aumento delle dimensioni delle particelle rispetto al campione fresco per tutti i granuli a diversa posizione nel letto catalitico e grado di

danneggiamento [A (alto), granuli integri; B (centro), frantumati in parte; C (basso), polverizzati], probabilmente a causa della elevata temperatura di reazione (circa 750 °C); l'aumento è più marcato nella zona B, più calda rispetto ad A e C.

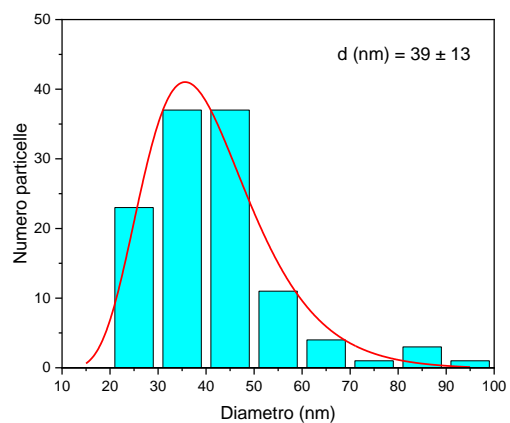
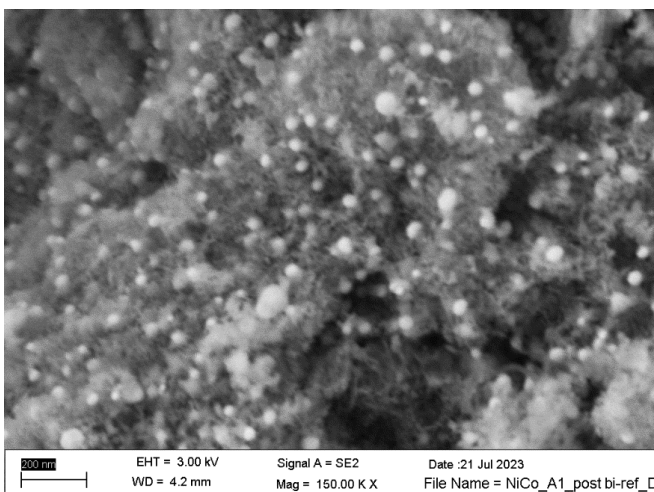
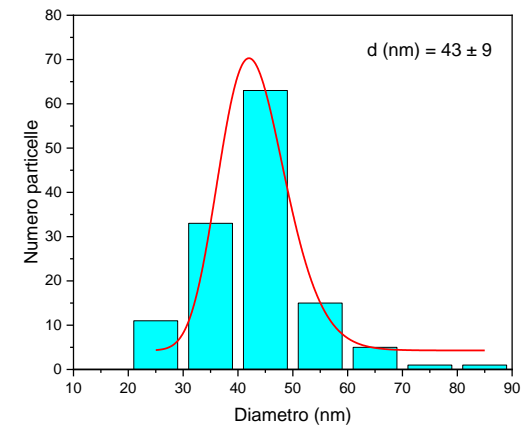
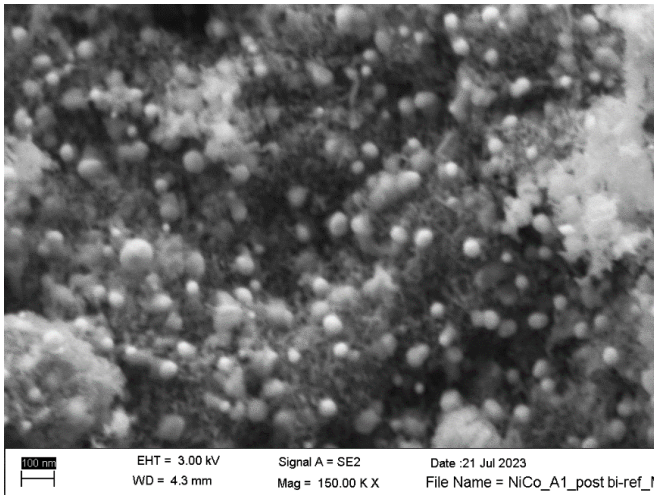
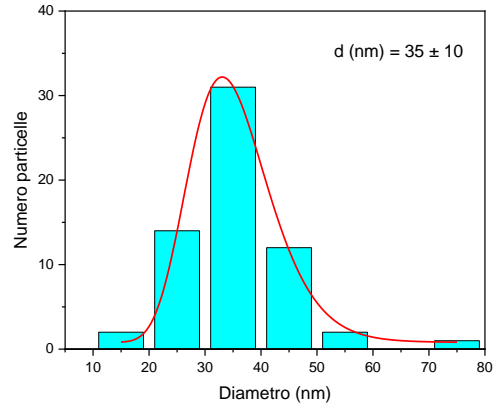
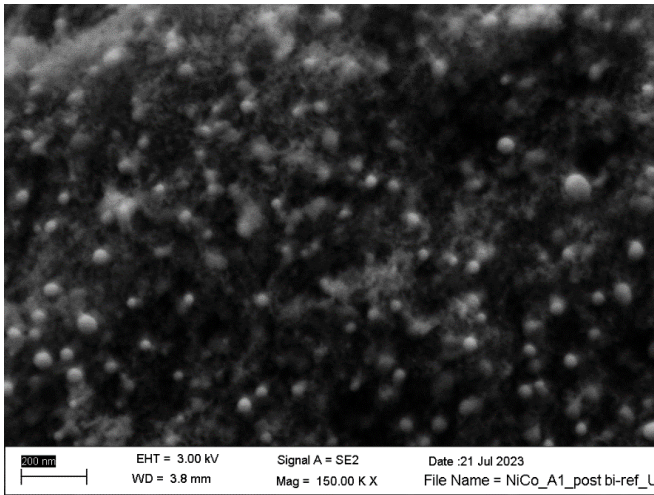


Figura 7.4 Immagini SEM del campione $Ni_{50}Co_{50}A_{25}$ post BR e distribuzioni delle dimensioni delle particelle: zona A (alto), B (centro), C (basso).

Anche per il campione $Ni_{30}Co_{70}A_{25}$ i granuli posti sulla parete esterna del reattore mostrano, dopo BR, un modesto aumento delle dimensioni delle particelle (50 vs 34 nm), mentre quelli interni,

grigi, ($T \div 850-900 \text{ }^\circ\text{C}$) mostrano un marcato e non omogeneo aumento di dimensioni, indicato dalla distribuzione con due massimi (circa 51 e 76 nm).

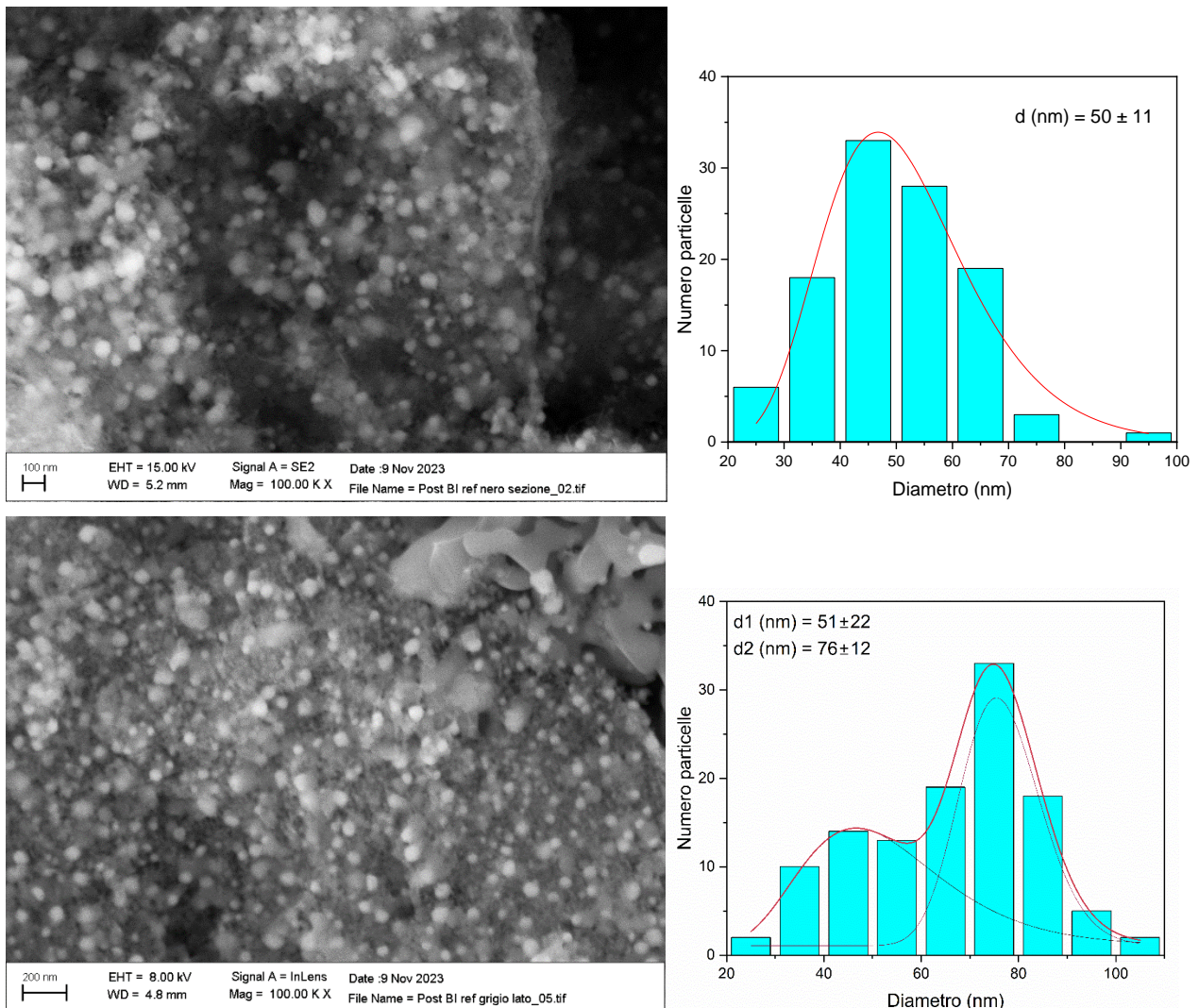


Figura 7.5 Immagini SEM del campione $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{70}\text{A}_{25}$ post BR e distribuzioni delle dimensioni delle particelle su un granulo esterno nero (alto) e su uno interno grigio (basso).

Indipendentemente dal rapporto Ni/Co, la selettività per il BR diminuisce al crescere del rapporto $[\text{CO}_2]/[\text{H}_2\text{O}]$ della miscela reagente. Infatti, per $[\text{CO}_2]/[\text{H}_2\text{O}] > 1$ si ha sempre abbondante formazione di nanotubi di carbonio (analisi EDX) mentre, al contrario, l'effetto sul sintering delle nanoparticelle risulta piccolo (vedi Tabella 7.2).

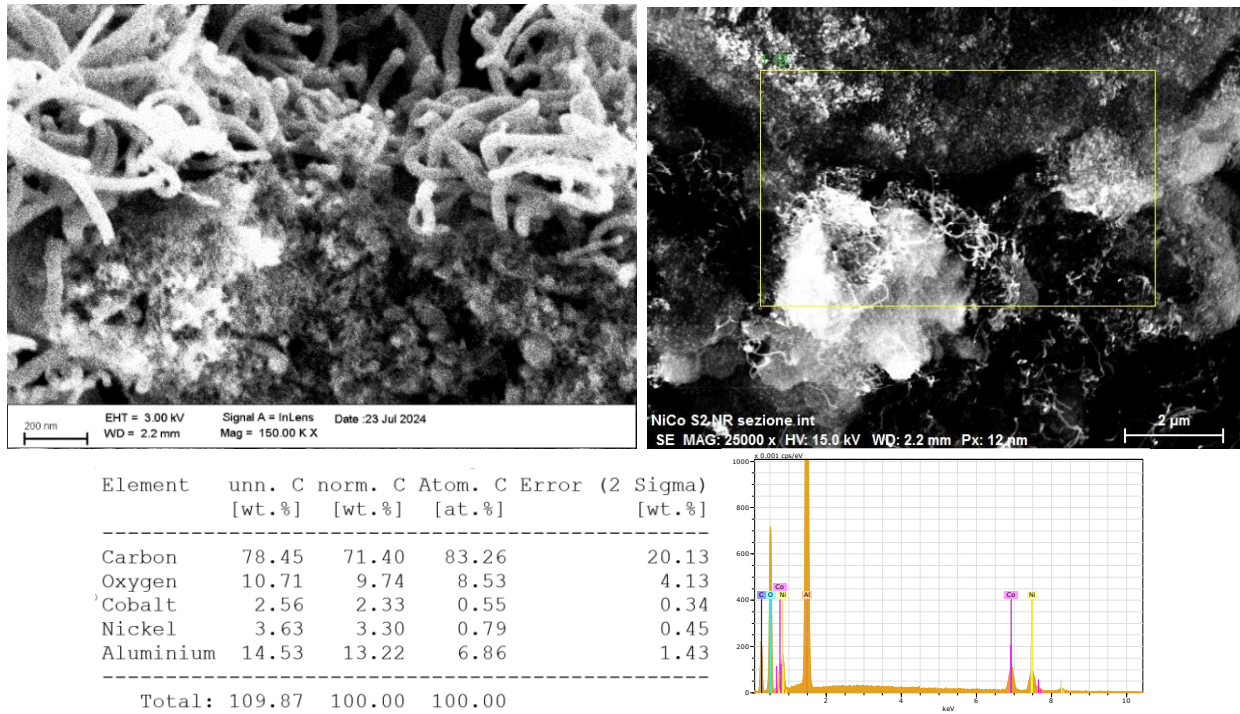


Figura 7.6 Immagini FESEM e analisi EDX per il campione Ni₅₀Co₅₀S20 post-BR con miscela CH₄:H₂O:CO₂=3:1:2.

Tabella 7-2 – Analisi morfologica

Campione	localizzazione	d(nm) XRD	d(nm) XRD 111	d(nm) SEM	d _{VA} (nm) SEM	Ssp (m ² /g)	D (%)
Ni₆₀Co₄₀V30							
fresh		39		40		17	2.5
Ni₅₀Co₅₀A25							
Fresh		33			33 ± 8	20.4	3.0
post SR		37			35 ± 8	19.3	2.9
post BR (mix 3:2:1)	A	41			35 ± 10	19.3	2.9
	B	40			43 ± 9	15.6	2.3
	C	38			39 ± 13	17.3	2.6
Ni₅₀Co₅₀S20							
fresh		23	36	30 ± 7	37.5	17.9	3.2
post BR (CH ₄ :H ₂ O:CO ₂ =3:1:2)*				33 ± 8	37.6	17.9	3.2
Ni₅₀Co₅₀S20b							
fresh		29	41	40 ± 11	46.9	14.4	2.6
post BR (CH ₄ :H ₂ O:CO ₂ =3:1:2)*				43 ± 11	49.6	13.6	2.5
Ni₃₀Co₇₀A25							
Fresh		29			34 ± 7	19.8	2.9
post SR	int	63			70 ± 13	9.6	1.4
	est	35			37 ± 12	18.2	2.7
post BR (CH ₄ :H ₂ O:CO ₂ =3:2:1)	int	66			51±22; 76 ± 12	13.2 8.9	2.0 1.3
	est	44			50 ± 11	13.5	2.0
Ni₃₀Co₇₀S20							
fresh		28	38	40 ± 10	45.1	15.0	2.7
post BR (CH ₄ :H ₂ O:CO ₂ =3:2:1)				42 ± 12	53.8	12.5	2.3

*evidenza di nanotubi nelle immagini FESEM

7.3 Studio catalitico in riscaldamento convenzionale

7.3.1 Attività e stabilità nel Reforming di CH₄ con CO₂

Il campione Ni₅₀CO₅₀A25 è stato studiato con riscaldamento convenzionale (forno tubolare) per il Dry Reforming, CH₄+CO₂→2CO+2H₂, e confrontato con il Dry Reforming Ossidativo (ODR, CH₄+CO₂+O₂) ed il Bi-Reforming (BR, CH₄+CO₂+H₂O), processi in cui, oltre alla reazione predominante di DR, possono avvenire reazioni di Steam Reforming (SR, CH₄+H₂O→CO+3H₂) e Catalytic Partial Oxidation (CPO, CH₄+½O₂→CO+2H₂).

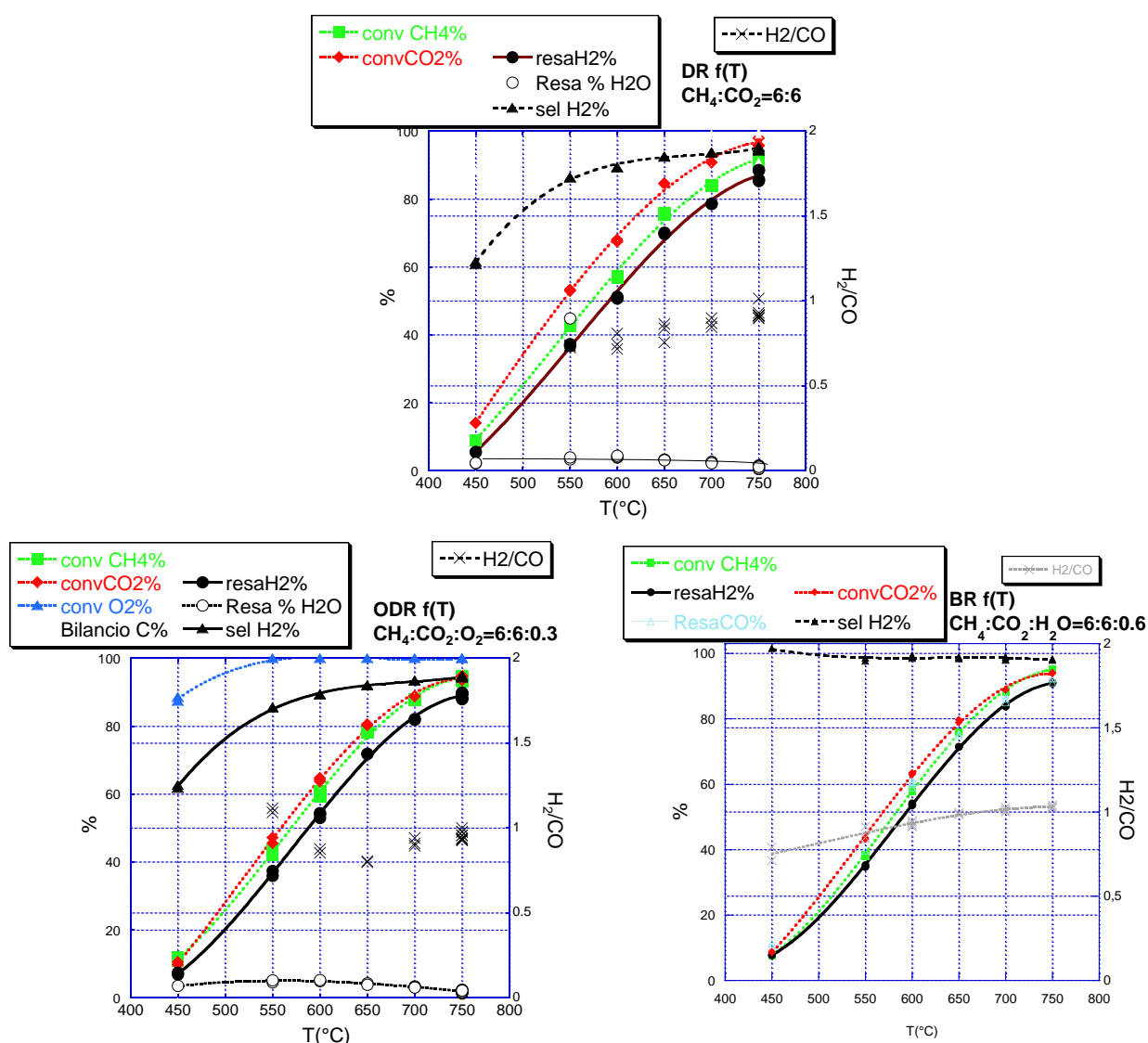


Figura 7.7 Attività e rapporto H₂/CO in funzione di T per Ni₅₀CO₅₀A25 nei vari processi di reforming.

Risultati preliminari avevano mostrato che l'attività massima per la valorizzazione della CO₂ a syngas nel DR si ottiene con miscele stechiometriche. Il rapporto di alimentazione CH₄/CO₂ è stato, pertanto, mantenuto pari a 1 anche quando O₂ o H₂O sono aggiunti come co-reagenti.

In tutti i processi di reforming con miscela [CH₄]=[CO₂]=6% v/v il catalizzatore Ni₅₀CO₅₀A25 presenta conversioni di CH₄ e CO₂ e selettività a H₂ molto alte (valori massimi >93% a 750 °C). Il rapporto H₂/CO a 750 °C è ≈ 1 in tutti i processi (reazione DR). La reazione parallela di Reverse Water Gas Shift (RWGS, CO₂+H₂→CO+H₂O), pur sottraendo H₂, contribuisce a mantenere la conversione di CO₂ al di sopra di 90%.

A $T < 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ selettività e rapporto H_2/CO decrescono, probabilmente per le reazioni collaterali che producono H_2O (RWGS e, ossidazione totale di CH_4 per ODR). Per il DR la conversione di CO_2 ha valori leggermente maggiori e rese di H_2 inferiori rispetto alla conversione di CH_4 in tutto l'intervallo di temperatura ($450\text{-}750\text{ }^{\circ}\text{C}$); nell'ODR la conversione di CO_2 è leggermente minore che nel DR, ma la resa di H_2 è leggermente superiore grazie al contributo della CPO di CH_4 . Il confronto dei vari processi di reforming a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostra che l'aggiunta di piccole quantità di O_2 o H_2O

- deprime poco la conversione di CO_2 e incrementa leggermente la conversione di CH_4 e la resa di H_2 , data la nota elevata attività del catalizzatore per le reazioni CPO e SR (precedente progetto ENEA PTR 22-24). Il chemisorbimento dissociativo di O_2 e H_2O sui siti metallici è, pertanto, favorito rispetto a quello di CO_2 .
- rende l'attività nell'ODR e nel BR stabile in funzione del tempo, mentre diminuisce progressivamente nel DR (Fig. 7.7), probabilmente per deposizione di coke sui siti attivi Ni: O_2 e H_2O favoriscono la gassificazione delle specie carbonio adsorbite.

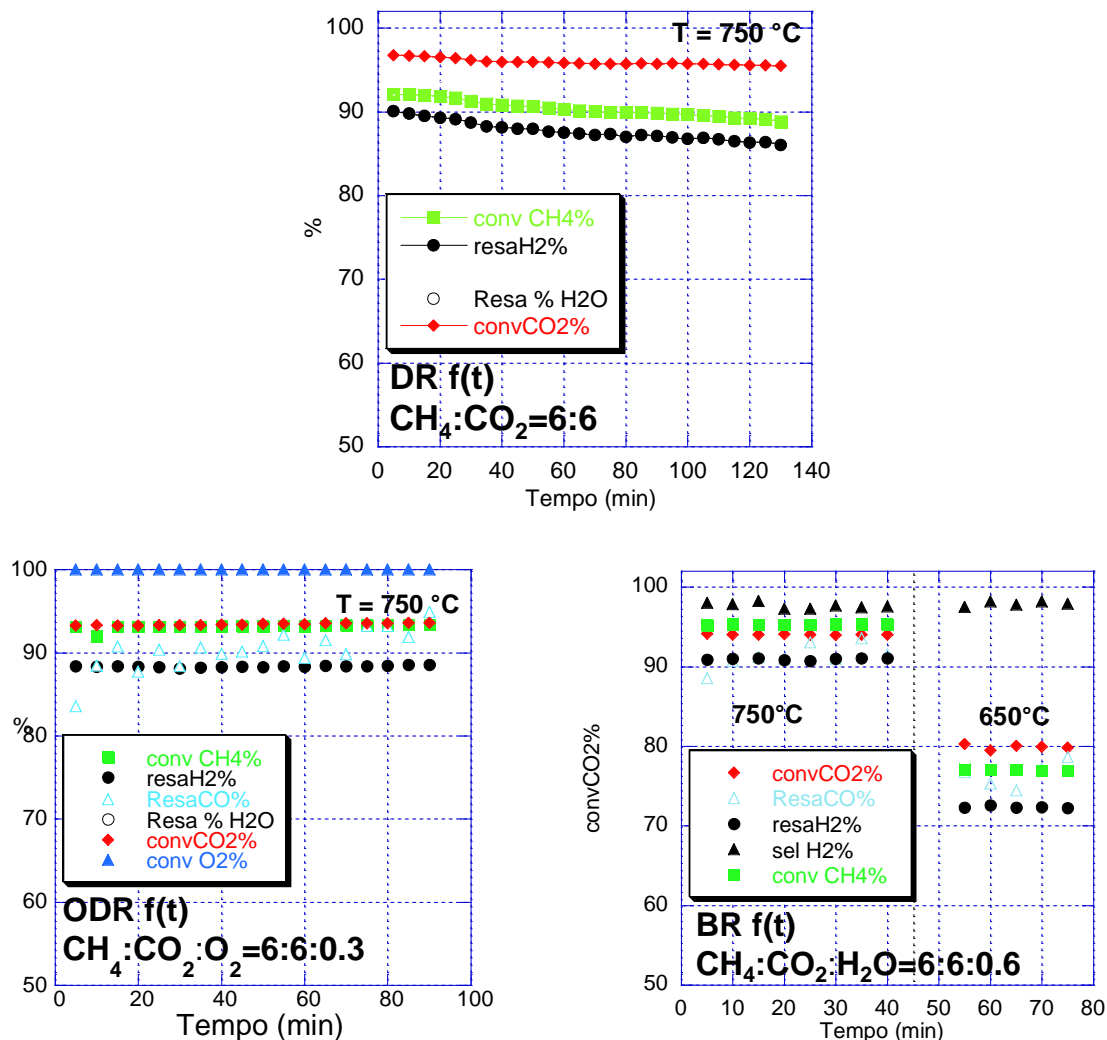


Figura 7.8 - Attività in funzione del tempo per $\text{Ni}_{50}\text{CO}_{50}\text{A}_{25}$ nei processi DR, ODR e BR a T costante.

7.3.2 Attività nell'ODR al variare della concentrazione della miscela

A parità di rapporti $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{CO}_2$, con miscele ODR di concentrazione fino a 14% di CO_2 (simile a quella dei fumi industriali) conversioni, rese e selettività sono risultate stabili nel tempo, invariate fino al 10% e leggermente decrescenti solo per $[\text{CO}_2] \geq 12\%$: la produttività di H_2 , e il consumo di CH_4 e CO_2 , espresso come molecole *per secondo per grammo* di catalizzatore, crescono quasi linearmente. Il catalizzatore, ancora al 14% di reagenti in miscela, non sta, quindi, lavorando alla massima copertura dei siti attivi, e comunque non si innescano fenomeni rilevanti di disattivazione nel tempo.

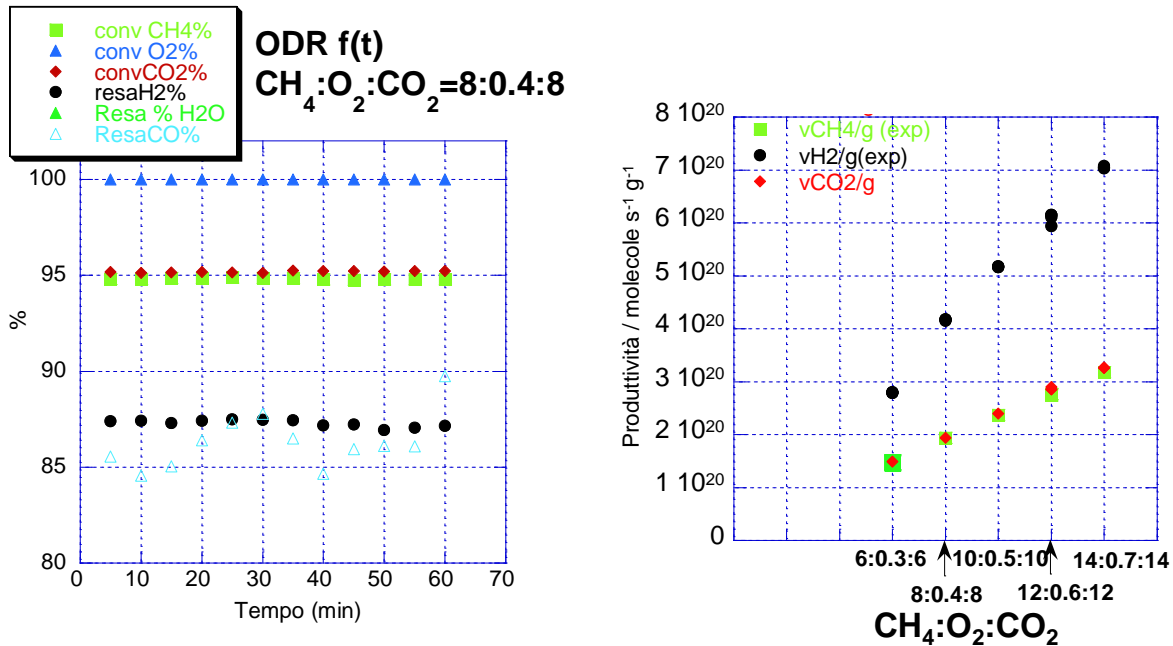


Figura 7.9 - Attività nell'ODR per $\text{Ni}_{50}\text{CO}_{50}\text{A}_{25}$ con miscela $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{CO}_2=8:0.4:8$ (sinistra). Produttività al crescere della concentrazione della miscela (destra).

7.3.3 Attività al variare del contenuto di H_2O e del tempo di contatto della miscela

Nel processo BR a T costante con miscela di CH_4 e CO_2 al 6%, al crescere della concentrazione di H_2O da 0.6 a 1.8% la conversione di CO_2 diminuisce, mentre la conversione di CH_4 resta invariata: H_2O interagendo preferenzialmente con i siti attivi delle nanoparticelle rispetto a CO_2 , rende lo Steam reforming preferenziale rispetto alla reazione DR.

A concentrazione costante della miscela ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}=6:6:0.6$) e variando il flusso totale da 100 a 425 cc/min, la conversione di CH_4 non cresce linearmente al crescere di W/F (massa catalizzatore/flusso totale), rapporto proporzionale al tempo di contatto τ , indicando che il catalizzatore opera in regime diffusionale, probabilmente a causa dell'altissima attività. Questo non consente considerazioni di tipo cinetico sui dati ottenuti nelle attuali condizioni operative in quanto le velocità di reazione sono sottostimate.

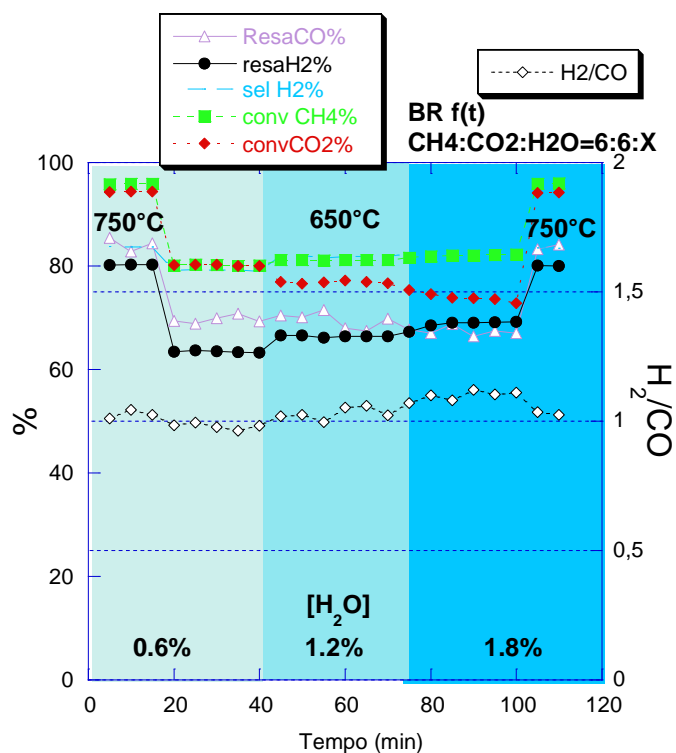


Figura 7.10 - Attività catalitica di Ni₅₀CO₅₀A₂₅ nel BR con miscela CH₄:H₂O:CO₂=6:x:6 al variare del contenuto di acqua (x = 0.6, 1.2 e 1.8%).

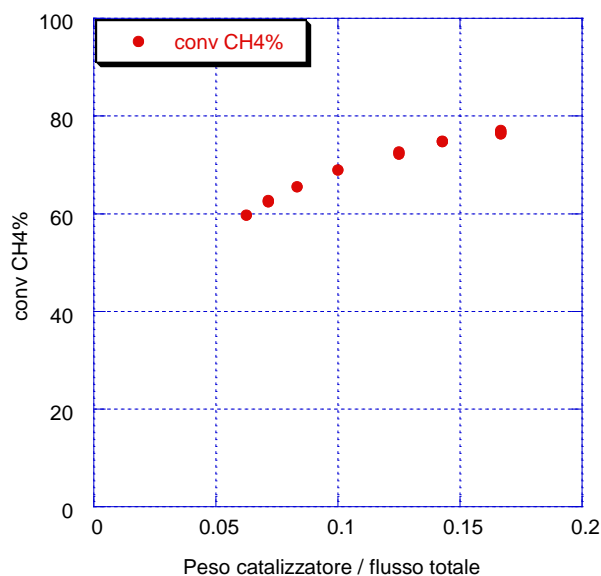


Figura 7.11 - Attività catalitica di Ni₅₀CO₅₀A₂₅ al variare del tempo di contatto nel BR a T=650°C.

7.3.4 Arricchimento del biogas sul campione Ni₅₀Co₅₀/Al₂O₃

Sul campione Ni₅₀Co₅₀ la reazione di metanazione, $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, è favorita con miscele stechiometriche ($\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$), come mostrato da misure effettuate al variare del rapporto H_2/CO_2

della miscela reagente a $[CO_2]$ circa costante (Fig. 7.12a). Con la miscela stechiometrica $[H_2]=1.33\%$ e $[CO_2]=0.34\%$ è stata osservata una certa attività per la produzione di CH_4 , massima a $400\text{ }^\circ\text{C}$, ma la reazione preferenziale è risultata la RWGS (selettività a metano circa 40%) (Fig. 7.12b). Mentre l'aumento del tempo di contatto non ha effetti marcati sull'attività (Fig. 7.12c), l'attività cresce con la concentrazione della miscela (resa in $CH_4 \approx 30\%$ con selettività $\approx 60\%$, con $[H_2]=4\%$ e $[CO_2]=1\%$, Fig. 7.12d).

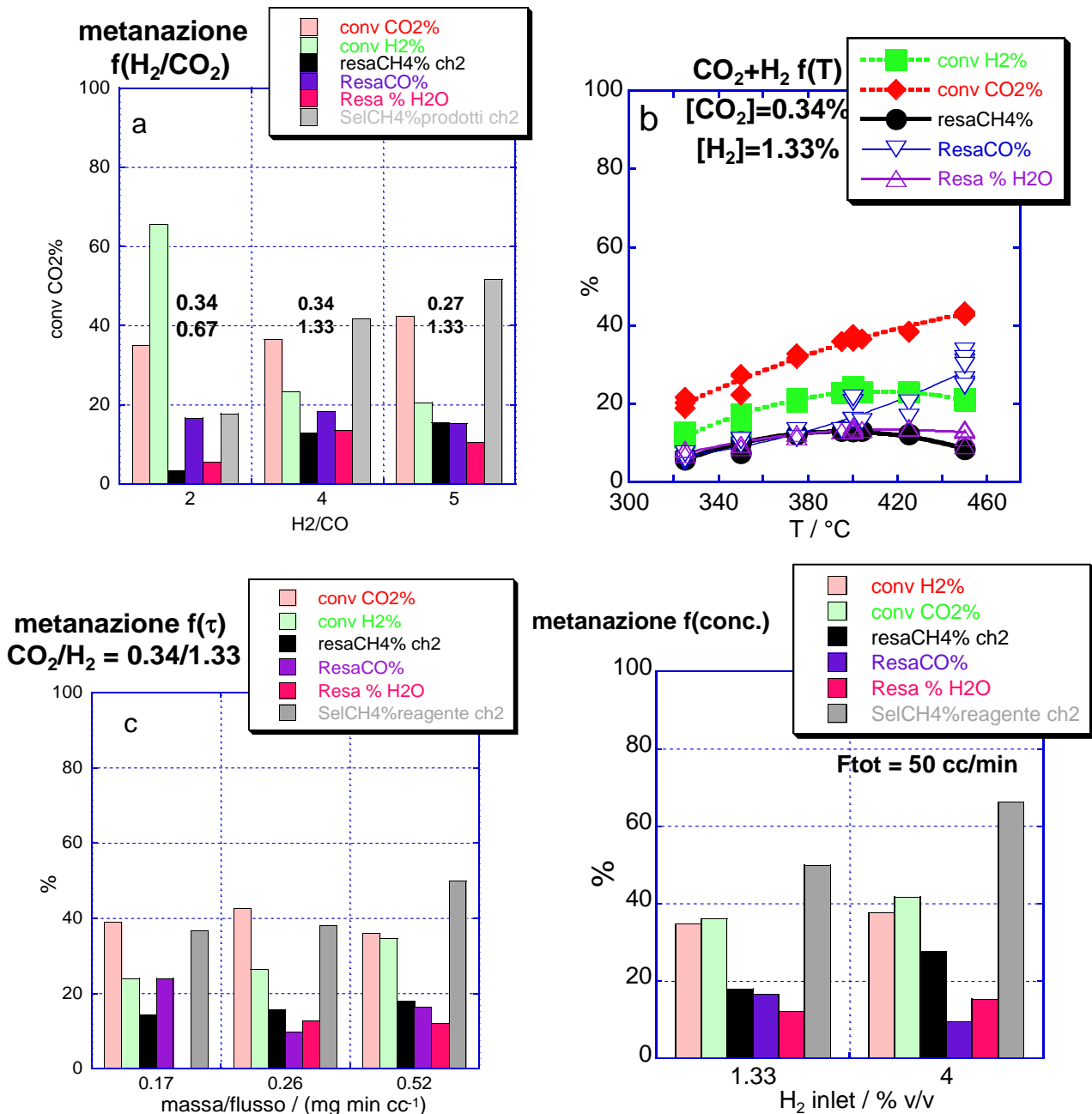


Figura 7.12 - Attività e selettività per la metanazione con miscele CO_2+H_2 a diverse condizioni di reazione.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Per l'espletamento della suddetta attività si è potuto usufruire della consulenza scientifica, a titolo gratuito, della Dott.ssa Campa (CNR-ISMN, c/o Dipartimento di Chimica), che collabora alle linee di ricerca nei laboratori dove è stata svolta la LA5.6.

La Dott.ssa Campa ha fornito utili momenti di discussione per la valutazione della pianificazione delle attività sperimentali e per l'interpretazione dei dati.

9 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, Volume 418, 2023, 114049, doi.10.1016/j.cattod.2023.114049.

10 Eventi di disseminazione

Lista degli eventi di disseminazione scaturiti dall'attività svolta:

A. Benedetti, M. Bellusci, D. Pietrogiacomini, F. Varsano

NiCo nanoparticles supported on γ -Al₂O₃ for induction heated reforming reactions.

Nanoscience and Nanotechnology, INFN 29 Maggio-1 Giugno 2023.

A. Benedetti, M. Bellusci, D. Pietrogiacomini, A. Masi, F. Varsano

"Ni₅₀Co₅₀ nanoparticles supported on γ -Al₂O₃ for induction heated reforming reactions".

NanoInnovation 2023, 18-22 September 2023, Roma, (Italy)

Leone M., Campa M.C., Pietrogiacomini D., Bellusci M., Varsano F.

Supported Ni and NiCo nanoparticles as catalysts for CO₂ valorisation by CH₄ tri-reforming

NanoInnovation 2024, 9-13 September 2024, Roma, (Italy)

S. Malandrino, M. Bellusci, D. Pietrogiacomini, F. Varsano

"Bi-reforming of methane powered by induction on supported magnetic NiCo nanoparticles"

NanoInnovation 2024, 9-13 September 2024, Roma, (Italy)

D. Pietrogiacomini, M.C. Campa, C. Caponera, M. Bellusci and F. Varsano

"CO₂ valorisation on magnetic NiCo nanoparticles supported on Al₂O₃"

accettato a **Nanosmat 2025**, 16th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, to be held in Naples (Italy), from 6-10 July 2025.