



Ricerca di Sistema elettrico

## Catalizzatore di metanazione Ni/Mg/Al: trasferimento della fase attiva su supporti metallici e schiume

*F. Basile, G. Fornasari, E. Lombardi, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari*



ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

## CATALIZZATORE DI METANAZIONE Ni/Mg/Al: TRASFERIMENTO DELLA FASE ATTIVA SU SUPPORTI METALLICI E SCHIUME

F. Basile, G. Fornasari, E. Lombardi, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari (Università di Bologna)

Settembre 2016

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: B.1.1 - Bioenergia

Obiettivo: Tecnologie per la gassificazione delle biomasse e l'upgrading del syngas a biometano di sintesi

Responsabile del Progetto: Vincenzo A. Gerardi, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo e caratterizzazione di catalizzatori di metanazione Ni/Mg/Al per impiego su corrente di gassificazione biomassa"

Responsabile scientifico ENEA: Donatella Barisano

Responsabile scientifico Università di Bologna: Francesco Basile

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	6
2.1 DEFINIZIONE E SPECIFICHE DEI CATALIZZATORI .....	6
2.2 PREPARAZIONE E PELLETTIZZAZIONE DEL CAMPIONE S-3 ( $\text{Ni}_{24}\text{Mg}_{51}\text{Al}_{25}$ ) E S-5 ( $\text{Ni}_{23,7}\text{Mg}_{56,3}\text{Al}_{20}$ ) .....	6
2.3 CARATTERIZZAZIONE DEL CAMPIONE COMMERCIALE .....	8
2.4 CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI DOPO REAZIONE .....	9
2.5 METODO PREPARATIVO PER COATING Ni/Mg/Al DI SCHIUME IN FECRALLOY .....	13
3 CONCLUSIONI.....	15
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	16
5 CURRICULUM DEL GRUPPO DI LAVORO .....	17

## Sommario

Il presente accordo di collaborazione si riferisce al Piano Annuale di Realizzazione 2015, per quanto attiene all'Area "Produzione di energia elettrica con bassa emissione di carbonio", tema di ricerca "Fonti di energie rinnovabili", progetto B.1.1 "Bioenergia", obiettivo "b. Tecnologie per la gassificazione delle biomasse e l'upgrading del syngas a biometano di sintesi". Su questa tematica, Enea ed Università di Bologna (UniBO) hanno condotto nelle precedenti annualità una collaborazione finalizzata alla preparazione di catalizzatori innovativi per la sintesi di metanazione da syngas di gassificazione biomassa. Nel corso di queste collaborazioni, UniBO ha sintetizzato catalizzatori di metanazione da precursori idrotalcitici e ne ha studiato l'effetto del carico di Ni e del rapporto Mg/Al sulle reazioni di idrogenazione degli ossidi di carbonio. Sono stati preparati e testati catalizzatori con contenuto di nichel nell'intervallo  $25 \div 35\%$  e con rapporti molari metallo bivalente  $M^{+2}$  (Ni e Mg) e metallo trivalente  $M^{+3}$  (Al) nell'intervallo  $2,5 \div 4$ . L'analisi dei risultati sperimentali ottenuti da test condotti su miscele gassose multicomponente ( $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $H_2O$ ) sintetiche e da gas reale di gassificazione di biomassa hanno indicato i campioni  $Ni_{24}Mg_{51}Al_{25}$  e  $Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al_{20}$  come i più promettenti.

Alla luce dei risultati conseguiti nel corso di questi studi, si intende ora valutare le prestazioni dei catalizzatori a valle di test di lunga durata di syngas in metano a partire da gas reale, e avviare lo studio per la preparazione di tali catalizzatori su supporto.

Sulla base dei risultati conseguiti nella scorsa annualità, sono state sintetizzate aliquote di catalizzatori  $Ni_{24}Mg_{51}Al_{25}$  ( $M^{+2}/M^{+3} = 3$ ) e  $Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al_{20}$  ( $M^{+2}/M^{+3} = 4$ ) da precursori idrotalcitici che sono stati calcinati e spediti presso il CR Trisaia (150 g per ogni campione) in forma granulare di dimensione 0,7-3 mm per essere utilizzati in prove di metanazione di lunga durata (circa 12 ore). I campioni così testati sono stati sottoposti a caratterizzazione insieme a un catalizzatore commerciale sottoposto ad analoghi test. Sono state effettuate analisi su campioni provenienti da due diverse sperimentazioni a basso e alto rapporto  $H_2/CO$ . In entrambi i casi la caratterizzazione dei campioni preparati per via idrotalcitica non ha dato vita alla formazione di coke contrariamente al campione commerciale. Tuttavia si osserva per i catalizzatori preparati per via idrotalcitica un'evoluzione della fase ossidica del supporto da ossido misto di tipo MgO contenente anche Al a due fasi MgO e  $MgAl_2O_4$ . Questa differenza, che in genere avviene a temperature superiore ai 750 °C, avviene in questo caso probabilmente per effetto combinato della temperatura che aumenta rispetto a quella impostata nel forno per via dell'esotermicità della reazione e della pressione. Tuttavia tale fenomeno comporta un riequilibrio del sistema con piccole variazioni di attività e non modifica l'attività ne compromette la stabilità nel lungo periodo.

In questa annualità è stata sviluppata la preparazione di catalizzatori su supporti strutturati per migliorare le caratteristiche di trasporto e smaltimento del calore e per ridurre l'incidenza delle perdite di carico e l'eventuale *build up* del particolato. In particolare sono stati utilizzati supporti strutturati in forma di schiume a porosità aperta.

## 1 Introduzione

Nel presente lavoro è stata effettuata una preparazione di catalizzatori per via idrotalcitica in quantità superiori ai 200 g. Una aliquota corrispondente a 150 g è stata inviata al CR Trisaia dell'ENEA per le prove di lunga durata con gas reale proveniente da un impianto di gassificazione di biomassa da 1000 kWt. Aspetto determinate di questa sperimentazione è la capacità di evitare la formazione di coke che porta alla disattivazione del catalizzatore, in particolare nel caso di utilizzo ad elevata pressione. Infatti l'incremento della pressione potrebbe agire negativamente sulla stabilità del catalizzatore, come anche il rapporto  $H_2/CO$ . Come riportato in letteratura [1], l'effetto di tale rapporto è decisamente rilevante in quanto una diversa quantità di  $H_2$  implica un diverso bilanciamento tra i contributi delle principali reazioni in gioco.

In questo report, vengono investigati gli effetti di test di lungo periodo su due campioni sperimentali preparati (S5 e S3), utilizzati nell'impianto dell'Enea del CR Trisaia. I campioni sono stati confrontati con un campione commerciale provato nelle medesime condizioni.

Inoltre si è sperimentata la preparazione di campioni Ni/Mg/Al su schiume in *Fecralloy* caratterizzate da alta conducibilità termica e basse perdite di carico.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Definizione e specifiche dei catalizzatori

In base ai risultati conseguiti durante la collaborazione della scorsa annualità, sono stati scelti come catalizzatore di riferimento per le prove di durata i migliori campioni delle precedenti attività ed in particolare:  $Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al_{20}$  ( $M^{2+}/M^{3+} = 4$ ) e  $Ni_{24}Mg_{51}Al_{25}$  ( $M^{2+}/M^{3+} = 3$ ).

Sono stati quindi sintetizzati due nuovi catalizzatori contenenti un maggiore ( $Ni_{30}Mg_{50}Al_{20}$ ) e minore ( $Ni_{20}Mg_{60}Al_{20}$ ) contenuto di fase attiva, mantenendo costante il rapporto  $M^{2+}/M^{3+} = 4$ . La composizione e denominazione dei campioni preparati da precursori idrotalcitici sono elencate in Tabella 1.

**Tabella 1. Denominazione e composizione dei catalizzatori preparati da precursori idrotalcitici**

Rapporti Atomici Ni/Mg/Al		
Nome Campione	S-5	S-3
Ni	23,7	24,0
Mg	56,3	51,0
Al	20	25,0
%p/p NiO	35	35
%p/p Ni	27,5	27,5
Rapporto $M^{2+}/M^{3+}$	4,0	3,0

### 2.2 Preparazione e pellettizzazione del campione S-3 ( $Ni_{24}Mg_{51}Al_{25}$ ) e S-5 ( $Ni_{23,7}Mg_{56,3}Al_{20}$ )

Seguendo la procedura descritta di seguito nel presente paragrafo, sono stati sintetizzati 200 g del campione  $Ni_{24}Mg_{51}Al_{25}$  (S-3 – caratterizzato da un rapporto  $M^{2+}/M^{3+}$  pari a 3) e 200 g circa di campione S-5, al fine di poter ottenere circa 100 g di pellet con granulometria  $0,6 \div 2,4$  mm da inviare ad ENEA per le prove catalitiche nell'impianto in Trisaia.

I precursori idrotalcitici sono stati ottenuti tramite la preparazione per precipitazione di una soluzione contenente i sali (nitrati) di  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  (nei rispettivi rapporti molari), con una seconda soluzione contenente un eccesso di  $Na_2CO_3$ . Prima dell'aggiunta dei cationi il pH è stato portato al valore desiderato tramite una piccola aggiunta di  $HNO_3$ . Quindi, la precipitazione è stata condotta a pH costante ( $10 \pm 0,3$ ) tramite la continua aggiunta di una soluzione di NaOH, e ad una temperatura fissa compresa fra i 50 ed i 60°C. [2, 3] Alla fine dell'aggiunta della soluzione dei cationi all'interno della soluzione contenente gli anioni, il precipitato è mantenuto in temperatura ed in agitazione per circa 1 ora, dopo la quale viene filtrato e quindi lavato con  $H_2O$  bidistillata al fine di eliminare il Na derivante dall'aggiunta di NaOH.

Tali quantità sono state preparate utilizzando un apposito reattore in acciaio di 8 litri e l'agitazione è avvenuta tramite un agitatore meccanico a pale. I precipitati sono stati filtrati e lavati utilizzando una pompa da vuoto per velocizzare lo stadio di filtrazione e lavaggio. Vista la quantità di precursore ottenuta, l'essiccamento è avvenuto nell'arco di 48 ore a 70°C per ogni campione. È stata prelevata un'aliquota dei campioni per caratterizzazione e conservazione.

I campioni sono stati caratterizzati tramite analisi XRD sia prima che dopo calcinazione, investigando un intervallo di  $2\theta$  da 5 a 80, ad una velocità di scansione di  $0,1^\circ/s$ .

In Figura 1 vengono riportati i profili XRD registrati sui campioni a diverso contenuto di Ni, dopo essiccamento. La fase idrotalcitica, con formula  $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ , caratterizza unicamente tutti i campioni e non sono osservabili differenze derivanti dalla presenza di Ni, indice di un'ottima interdispersione dei vari metalli nella matrice idrotalcitica. Si osserva inoltre uno spostamento dei riflessi derivanti dalla modifica del rapporto  $M^{2+}/M^{3+}$  rispetto al sistema idrotalcitico Mg/Al presente nel database PXRD e al campione  $Ni_{24}Mg_{51}Al_{25}$  entrambi con  $M^{2+}/M^{3+} = 3$ . Infatti il campione  $M^{2+}/M^{3+} = 4$  per effetto di un minore contenuto di  $M^{3+}$ , e di conseguenza una minore quantità di carbonati nell'interstrato, presenta

riflessi a  $2\theta$  più bassi ovvero a distanza fra i piani maggiori derivanti da una minore attrazione elettrostatica fra i piani.

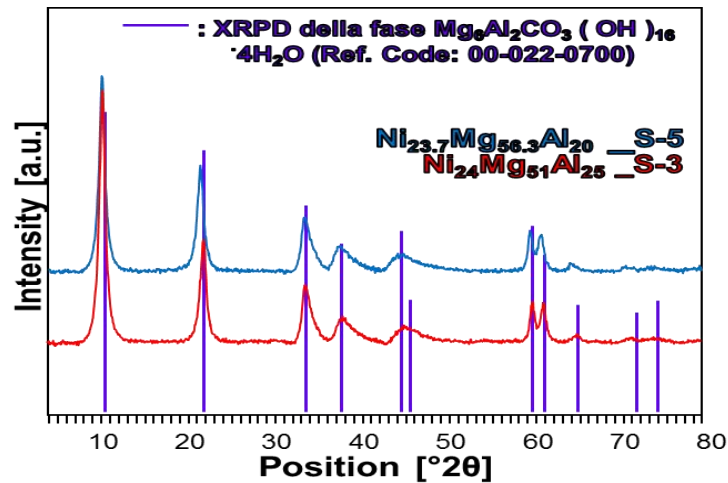


Figura 1. Spettri XRD dei precursori idrotalcitici a diverso contenuto di Ni, dopo essiccamento

Il solido ottenuto dopo essiccazione è stato macinato e quindi trattato termicamente in aria statica (calcinazione) a  $650^{\circ}\text{C}$  per 12 ore. La temperatura massima è stata raggiunta seguendo una rampa di temperatura di  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Durante lo stadio di calcinazione, la struttura idrotalcitica evolve verso la formazione di ossido misto caratterizzata da una soluzione solida degli ossidi dei metalli presenti [2, 3, 4]. In Figura 2 sono riportati gli spettri XRD degli analoghi campioni dopo aver subito la calcinazione a  $650^{\circ}\text{C}$ . Tutti e due i catalizzatori risultano caratterizzati dalla fase ossidica mista (MO) composta da MgO e NiO. la composizione dei catalizzatori freschi è caratterizzata da un'ottima dispersione dei metalli Ni/Mg/Al ottenuta per collasso senza riarrangiamento della struttura idrotalcitica dopo l'evoluzione di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

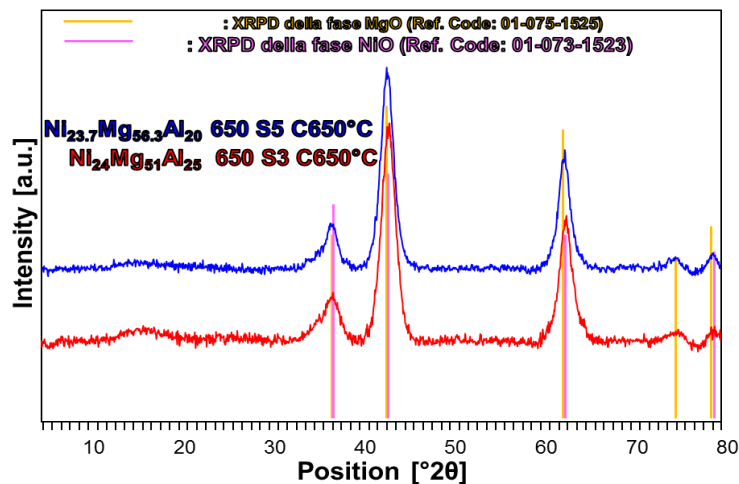


Figura 2. Spettri XRD dei campioni dopo lo step di calcinazione a  $650^{\circ}\text{C}$

Anche in questo caso, la diversa composizione fasica non sembra influenzare significativamente la formazione della fase MO. Anche in questo caso si osserva uno spostamento dei riflessi anche se molto più contenuto rispetto al precursore e sostanzialmente attribuibile al diverso contenuto di Al che sostituisce il Mg nelle cavità ottaedriche del MO e avendo un raggio ionico più piccolo porta, nel campione con contenuto maggiore di questo elemento ad uno spostamento a  $2\theta$  maggiori dei riflessi dell'ossido. Tale effetto è incrementato dalla presenza di un numero maggiore di cavità ottaedriche vuote ( $1/2$  di Al) che servono per bilanciare la carica trivalente dell'Al.

La polvere di campione calcinato è stata pellettizzata tramite l'utilizzo di un pellettizzatore in acciaio composto da una base, un corpo, due pastiglie e un pistone. La giusta quantità di polvere è stata posta tra le due pastiglie a loro volta inserite all'interno del corpo appoggiato sulla base. Viene inserito il pistone all'interno del corpo, fino al contatto con la pastiglia superiore. Il tutto viene inserito all'interno di una pressa dove la polvere viene mantenuta ad una pressione di circa 10 t/cm<sup>2</sup> per 15-20 minuti. La pastiglia di polvere pressata viene rotta delicatamente sopra il setaccio da 8 mesh posto sopra quello da 20 mesh. I granuli che restano su quest'ultimo setaccio vengono raccolti, e si ripete tale procedura fino a raggiungere la quantità di pellet desiderata.

20-30 g di catalizzatore S-3 in pellet e la restante parte in polvere sono stati inviati ad ENEA-Trisaia. Successivamente sono stati inviati anche 20-30 g di pellet del catalizzatore S-5 calcinato.

### 2.3 Caratterizzazione del campione commerciale

L'analisi e la caratterizzazione dei campioni commerciali ha richiesto diverse analisi in virtù delle differenze riscontrate fra la composizione del campione e l'analisi XRD. Sono stati analizzati tutti i campioni spediti in differenti batch.

L'analisi XRD dei campioni commerciali freschi sono del tutto confrontabili e mostrano prevalentemente i riflessi del NiO e di una fase ZrO<sub>2</sub> anche se non può essere esclusa la presenza di spinello NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La presenza del sistema bifasico è chiaramente caratterizzato da differenze elevate nelle dimensioni dei cristalliti che risultano di elevate dimensioni per la fase di ossido di zirconio, mentre i cristalliti della fase contenenti NiO sono caratterizzati da picchi allargati caratteristici di particelle di più piccole dimensioni.

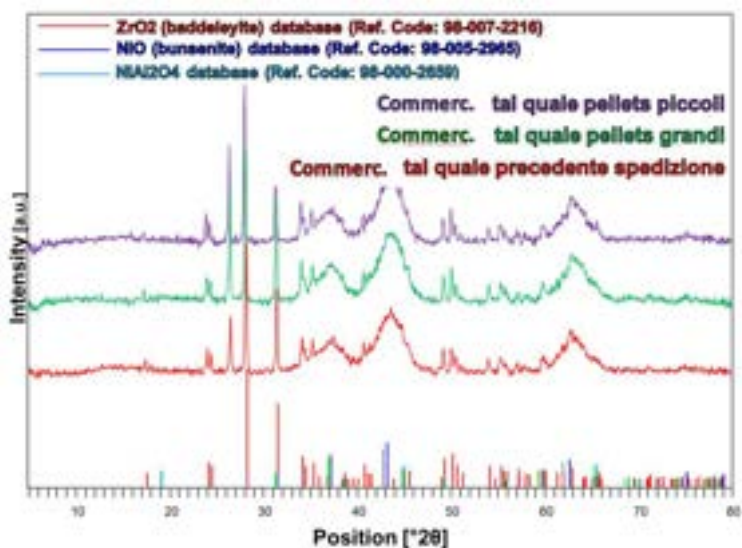


Figura 3. Spettri XRD dei campioni commerciali

## 2.4 Caratterizzazione dei campioni dopo reazione

Dal confronto fra l'analisi XRD del campione commerciale fresco con il catalizzatore commerciale scaricato si nota che quest'ultimo mostra ancora i riflessi dell'ossido di zirconio mentre la fase NiO si è ridotta nella fase Ni<sup>0</sup> anche in questo caso la presenza di una fase di una piccola quantità di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derivante dalla riduzione dello spinello NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non può essere esclusa.

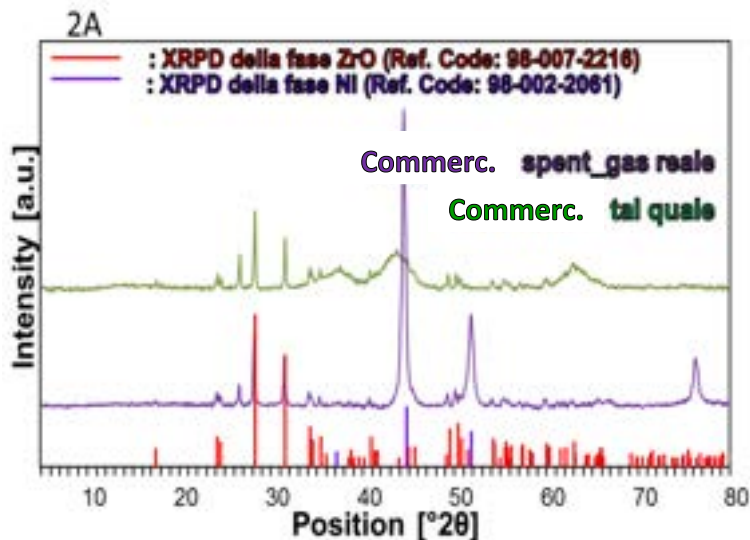


Figura 4. Spettri XRD dei campioni commerciali prima e dopo reazione

L'analisi del catalizzatore ottenuto da precursore idrotalcitico S 5, mostra, accanto ai riflessi della fase Ni che prova la riduzione dei campioni calcinati, anche i riflessi della fase spinello MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> accanto a quelli della fase MgO presente nel calcinato. Una trasformazione avviene in aria a pressione atmosferica a partire da 750°C. Tale osservazione è quindi indice di condizioni operative più severe rispetto a quelle di calcinazione e potrebbe essere attribuita ad una maggiore temperatura operativa rispetto a quella misurata dalla termocoppia del reattore e alla pressione delle prove che in presenza di H<sub>2</sub>O favorisce il riarrangiamento strutturale (condizioni idrotermali). Questa trasformazione irreversibile porta ad un prodotto stabile che quindi non compromette l'attività del catalizzatore ma ne aumenta la stabilità nel lungo periodo.

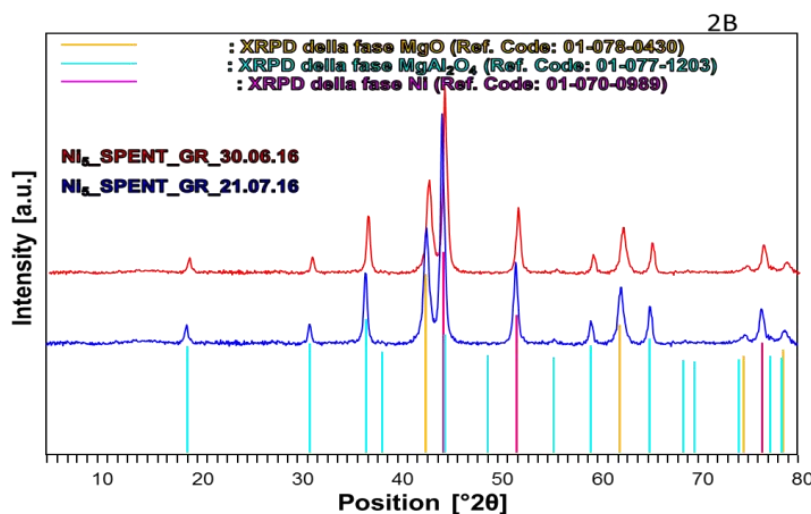


Figura 5. Spettri XRD dei campioni ottenuti da precursori idrotalcitici dopo reazione

Tuttavia non sono da escludere nelle fasi iniziali una minima riduzione di attività dovuta ad un aumento delle dimensioni delle particelle di Ni<sup>0</sup> favorite dal riarrangiamento. In considerazione di questa

osservazione è possibile prevedere una calcinazione del campione a 750°C in modo da favorire il riarrangiamento già in questa fase.

**Caratterizzazione SEM EDAX**

I sistemi catalitici sono stati quindi studiati al SEM EDAX per identificare la composizione elementare, l’eventuale modifica morfologica e la formazione di carbone. Per confronto è stato tuttavia analizzato anche il campione commerciale fresco riscontrando un sistema molto disomogeneo in termini di analisi elementare che evidenziano la presenza di carbonio in quantità significative in alcune zone (10-15%). Tale presenza può essere dovuta all’utilizzo di grafite o di additivi al carbonio che in diversi casi vengono utilizzati durante la fase di formatura e pellettizzazione

Zone 1 Element	Peso%	Peso% Sigma	Atomic%
C K	5,46	1,16	15,61
O K	19,24	0,59	41,31
Al K	3,51	0,17	4,47
Ni K	55,49	0,90	32,47
Zr L	16,30	0,53	6,14
<b>Totale</b>	<b>100,00</b>		

Zone 2 Element	Peso%	Peso% Sigma	Atomic%
C K	3,80	1,06	10,56
O K	20,31	0,52	42,36
Al K	6,56	0,23	8,12
Ni K	67,12	0,90	38,16
Zr L	2,21	0,30	0,81
<b>Totale</b>	<b>100,00</b>		

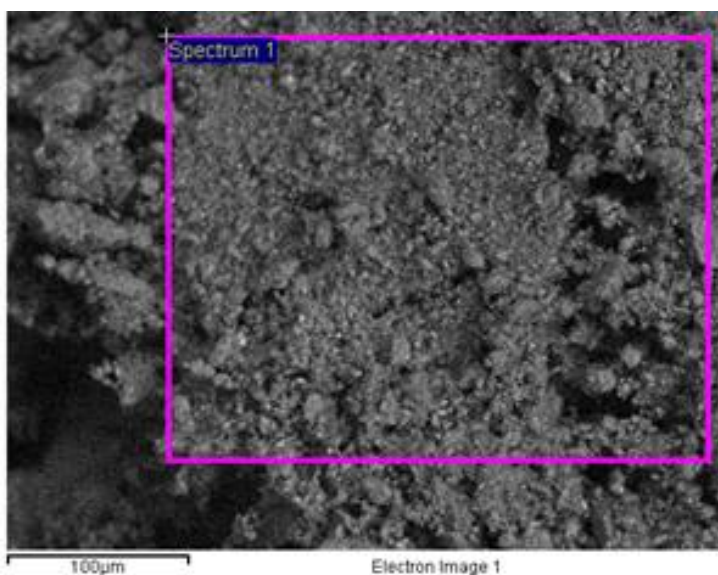


Figura 6. Analisi SEM EDAX in due zone e immagine SEM del campione commerciale

L’analisi di due zone del campione commerciale scaricato mostra invece oltre agli elementi Ni, Al, Zr, O anche la presenza di quantità significative di carbonio (Figura 7), rispettivamente 22 e 34% nelle due diverse zone analizzate.

Zone 1 Element	Peso%	Peso% Sigma	Atomic%
C K	8,87	1,21	22,10
O K	19,49	0,58	36,44
Al K	10,25	0,28	11,37
Ni K	54,86	0,90	27,95
Zr L	6,52	0,39	2,14
<b>Totale</b>	<b>100,00</b>		

Zone 2 Element	Peso%	Peso% Sigma	Atomic%
C K	14,58	1,27	34,31
O K	15,93	0,58	28,13
Al K	8,48	0,26	8,88
Ni K	57,01	1,00	27,44
Zr L	4,00	0,35	1,24
<b>Totale</b>	<b>100,00</b>		

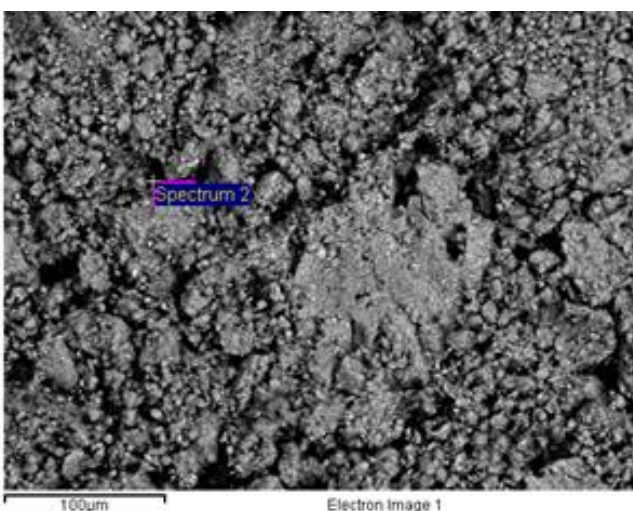
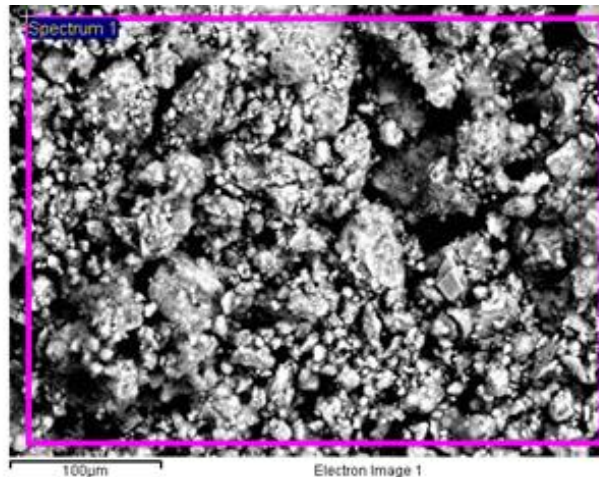


Figura 7. Analisi SEM EDAX in due zone e immagine SEM del campione commerciale fresco

La presenza di carbone risulta in quantità almeno doppie rispetto al campione fresco mentre la percentuale atomica è paragonabile a quella del Ni.

Per le due aliquote derivante dai campioni idrotalcitici utilizzati in impianto sono state analizzate due zone di dimensioni 300x400  $\mu\text{m}$  attraverso analisi EDAX che mostra la presenza esclusiva degli elementi Mg, Al, Ni e O presenti nella formulazione iniziale. Le analisi dei campioni scaricati utilizzati in prova a basso contenuto di  $\text{H}_2$ , condizione che favoriscono maggiormente la formazione di carbone, non mostra la presenza di carbone rilevabile (Figura 8).

Zone 1			
Element	Peso%	Peso% Sigma	Atomic%
O K	31,72	0,38	49,79
Mg K	26,92	0,30	27,80
Al K	9,37	0,21	8,72
Ni K	31,99	0,38	13,68
<b>Totale</b>	<b>100,00</b>		
Zone 2			
Element	Peso%	Peso% Sigma	Atomic%
O K	13,84	0,46	30,71
Mg K	16,56	0,44	24,18
Al K	4,28	0,25	5,62
Ni K	65,32	0,60	39,49
<b>Totale</b>	<b>100,00</b>		

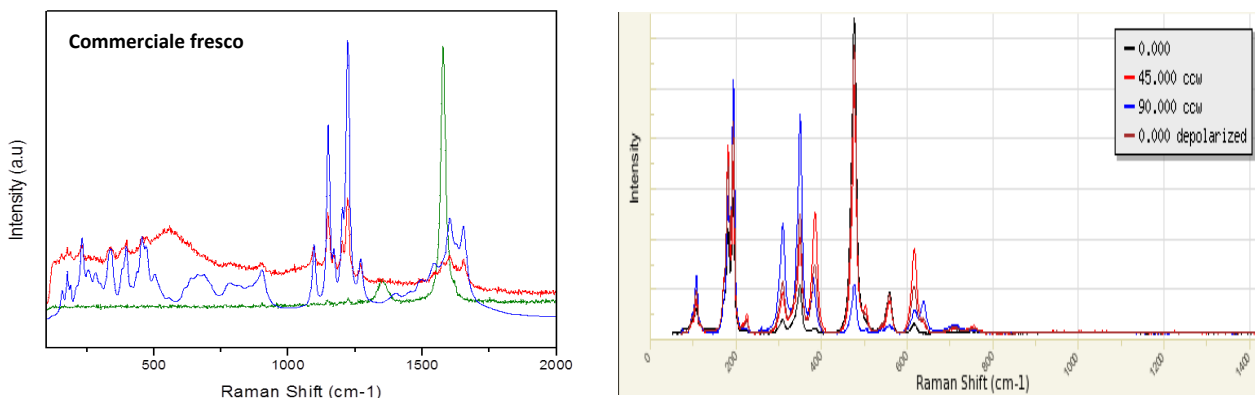


**Figura 8. Analisi SEM EDAX in due zone e immagine SEM del campione scaricato dalla prova condotta con gas reale a basso arricchimento di  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2/3\text{CO} > 1$ )**

### Caratterizzazione Raman

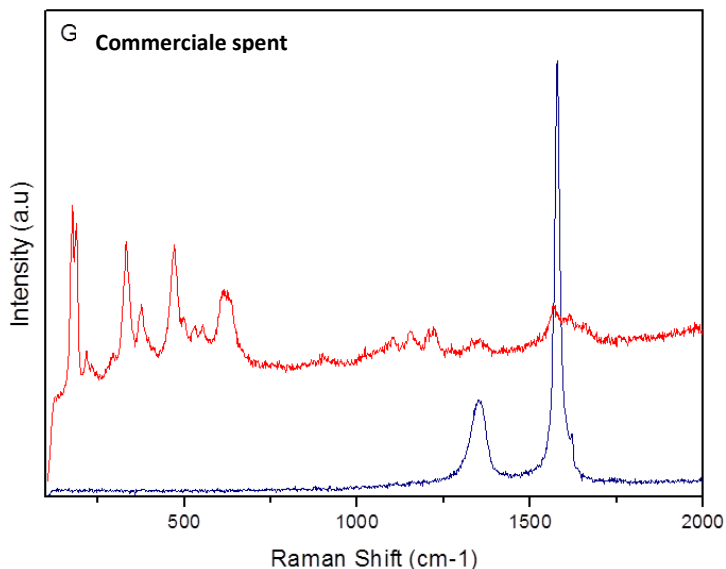
L'analisi micro Raman è stata effettuata sul campione fresco commerciale in cui è stata riscontrata la presenza di due tipologie di particelle. Le particelle rappresentate dal bulk del campione presenti in maggiore quantità (spettro in rosso in figura 9) e la presenza di una fase minoritaria (spettro Blu in figura 9) che mostra i picchi della fase di ossido di  $\text{ZrO}_2$  nella zona dello spettro a basso shift.

Il campione ha un numero molto ridotto di un'ulteriore tipologia di particelle (spettro verde figura 9) con i picchi caratteristici del carbone di tipo grafitico, ibridizzato  $\text{sp}^2$ .



**Figura 9. Analisi Raman del campione commerciale fresco e della fase  $\text{ZrO}_2$**

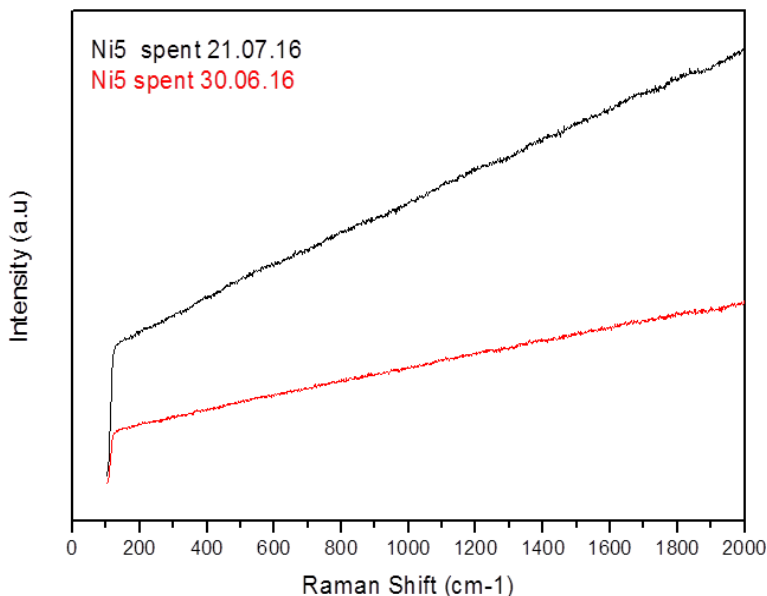
In figura 10 viene mostrata l'analisi con microscopia Raman del campione commerciale utilizzato in Trisaia. In questo campione sono visibili solo due tipologie di particelle, un bulk (spettro rosso in figura 10) caratterizzato dai picchi della fase ossido di zirconio già presenti nel campione fresco e da alcuni picchi caratteristici della presenza di carbonio ( $1300$  e  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ). La seconda fase che risulta molto più presente che nel campione fresco è invece caratterizzata esclusivamente dai picchi molto intensi del carbonio grafitico  $\text{sp}^2$  (spettro blu in figura 10).



**Figura 10. Analisi Raman del campione usato in impianto ENEA Trisaia**

Tali osservazioni confermano i risultati delle analisi SEM EDAX in cui si osserva carbone già a partire dal campione fresco, ma la sua presenza nel campione aumenta dopo l'utilizzo con gas reale.

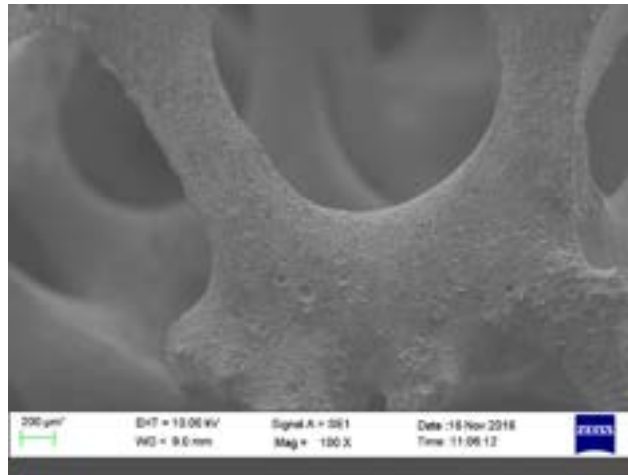
Nell'analisi Raman dei campioni derivanti da precursori idrotalcitici che sono stati utilizzati a Trisaia non si osservano picchi Raman attivi ed è quindi da escludere la presenza di carbone. È possibile quindi concludere che su questi campioni la formazione di C durante la reazione è inibita probabilmente per un duplice effetto relativo alla presenza di Ni in cristalli di più piccole dimensione e la presenza di ossido di magnesio come supporto basico.



**Figura 11. Analisi Raman dei campioni derivanti da precursori idrotalcitici usati presso ENEA Trisaia**

## 2.5 Metodo preparativo per coating Ni/Mg/Al di schiume in fecralloy

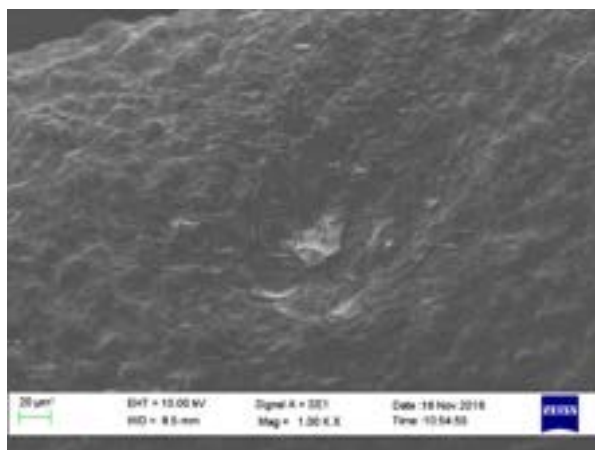
È stato messo a punto il metodo preparativo per la produzione di sistemi Ni/Mg/Al su schiume metalliche costituite da una lega FeCrAl (fecralloy). Le schiume permettono di migliorare lo scambio termico e il profilo di temperatura del sistema. I risultati mostrano una buona adesione e una buona copertura tuttavia il sistema è ancora in fase di ottimizzazione per quanto riguarda l'omogeneità del rapporto Ni/Mg/Al.



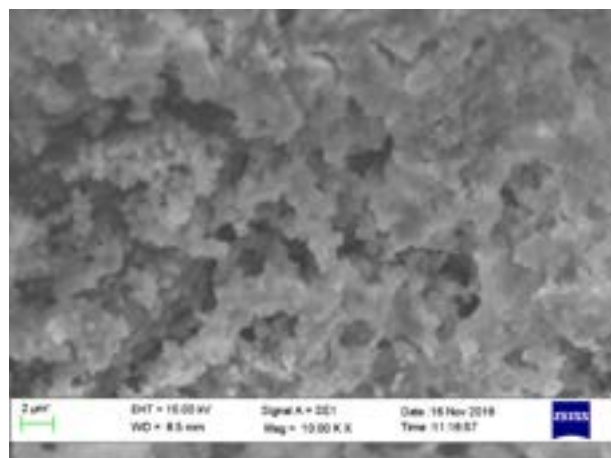
**Figura 12. Analisi SEM di una area della schiuma che evidenzia l'omogeneità del coating dopo deposizione di Ni/Mg/Al a 1,2 volt per 1000 s**

I migliori risultati sono stati ottenuti eseguendo sintesi su *foam* ad elevata porosità 10 ppi per via potenziostatica ad un potenziale di -1,2 V vs SCE. La soluzione elettrolitica utilizzata conteneva i sali di Al, Ni, e Mg in forma di nitrati. Le concentrazioni dei cationi trivalente e di Mg e Ni erano, rispettivamente: 0,06, 0,6 e 0,12 M. Si sono ottenuti spessori variabili del deposito da 1-2 micron a 6-7 micron, in dipendenza del punto considerato della *foam* e, ovviamente, del tempo di deposizione. Sono stati applicati un impulso di potenziale per 1000 s o due impulsi sequenziali di 1000 s l'uno. Entrambi i depositi sono stati caratterizzati tramite microscopia elettronica accoppiata all'analisi EDX.

La copertura risulta omogenea e ad elevati ingrandimenti si osserva la presenza di una struttura nanocristallina con elevata porosità anche all'interno delle microfratture.



A)



B)

**Figura 13. Analisi SEM con particolari della schiuma dopo deposizione di Ni/Mg/Al a 1,2 volt per 1000 s in cui si evidenzia: A) coating caratterizzato da buona adesione e alcune micro fratture superficiali, B) ulteriore ingrandimento che evidenzia la struttura e la porosità nano cristallina del coating**

La distribuzione dei cationi è di difficile calcolo in virtù della presenza di Al nella struttura sottostante della schiuma che è variabile da punto a punto e che quindi non consente la sottrazione del fondo. Tuttavia è possibile determinare la variabilità del rapporto Mg/Ni che nel campione preparato per 1000 secondi mostra valori compresi fra 1,3 e 3. Mentre il campione con due deposizioni sequenziali mostra valori compresi fra 6 e 3,5. Questa differenza tuttavia sembra più dovuta alla concentrazione di Mg che ad un difetto del Ni infatti nel campione con doppia impregnazione da 1000 secondi risulta più elevato anche il rapporto Mg/Al.

### 3 Conclusioni

Sono stati preparati seguendo il metodo di co-precipitazione a pH costante, volto all'ottenimento di strutture di tipo idrotalcitico di campioni  $\text{Ni}_{23,7}\text{Mg}_{56,3}\text{Al}_{20}$  ( $M^{2+}/M^{3+} = 4$ ) denominato S5 e  $\text{Ni}_{24}\text{Mg}_{51}\text{Al}_{25}$  ( $M^{2+}/M^{3+} = 3$ ) denominato S3.

I campioni sono stati caratterizzati dopo essiccamento e successivamente dopo calcinazione a 650°C, tramite analisi XRD. Dagli spettri registrati, è possibile confermare rispettivamente la fase idrotalcitica e quella dell'ossido misto (MO) formatosi a seguito del collasso senza riarrangiamento della struttura idrotalcitica dopo l'evoluzione di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , che avviene durante la calcinazione. Entrambe le tipologie di campioni sono caratterizzate da un ottimo grado di purezza, senza la presenza di altre fasi cristalline accessorie. 150 ml di ciascun campione (circa 120 g) sono stati spediti ad ENEA Trisaia per essere testati in prove di durata in impianto. I catalizzatori sono stati quindi caratterizzati e confrontati con un catalizzatore commerciale.

I campioni Ni/Mg/Al mostrano dopo reazione la fase  $\text{Ni}^0$  ottenuta per riduzione del  $\text{Ni}^{2+}$  e la fase spinello probabilmente dovuta all'evoluzione della fase ossidica formata da Mg e Al. Tale riarrangiamento è probabilmente dovuto alle condizioni di pressione e temperatura dell'impianto e comporta solo minime variazioni di attività in quanto può favorire durante la trasformazione un parziale *sintering* del Ni. È sufficiente aumentare la temperatura di calcinazione a 750°C per indurre in fase di preparazione la trasformazione a spinello.

La caratterizzazione del campione commerciale mostra invece la presenza di NiO e di una fase di ossido di zirconio anche se non può essere esclusa la presenza di alluminato di nichel. Il Ni risulta anche in questo caso ridotto dopo reazione.

L'analisi SEM EDAX e Raman mostrano la presenza del carbone già nel campione commerciale fresco. La percentuale di carbonio nel catalizzatore utilizzato in impianto di metanazione raddoppia dimostrando come questo campione possa portare ad una veloce disattivazione o al blocco del reattore.

I campioni Ni/Mg/Al derivanti da precursori idrotalcitici non mostrano la presenza di carbone né sui campioni freschi né dopo l'utilizzo in impianto di metanazione. L'assenza di carbone è supportata dall'analisi SEM EDAX e micro-Raman.

Nel corso della presente annualità è stata sperimentata anche la preparazione di Ni/Mg/Al su schiume metalliche costituiti da FeCrAl (Fecralloy). La preparazione ha dato vita ad un *coating* omogeneo di dimensioni variabili fra 2 e 7 micrometri e caratterizzati da una buona adesione. Tuttavia il rapporto Ni/Mg/Al non risulta del tutto omogeneo e risente delle diverse forme e geometrie presenti sulla schiuma.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. W. Ram Kang, K. Bong Lee, " Effect of operating parameters on methanation reaction for the production of synthetic natural gas ", Korean J. Chem. Eng., 30 (2013), 1386-1394.
2. G. Fornasari, M. Gazzano, D. Matteuzzi, F. Trifirò, A. Vaccari, A. Applied Clay Science, v. 10, (1995) p. 69-82.
3. F. Basile, L. Basini, M. D Amore, G. Fornasari, A. Guarinoni, D. Matteuzzi, G. Del Piero, F. Trifirò, A. Vaccari, Journal of Catalysis, 173 (1998) pp.247-256.
4. M. Gazzano, W Kagunya, D. Matteuzzi, A. Vaccari Journal of Physical Chemistry B, 101(23) (1997) pp. 4514-4519.

## 5 Curriculum del gruppo di lavoro

Il gruppo di lavoro del progetto ha elevate competenze nello studio dei catalizzatori ottenuti da precursori idrotalcitici e nei processi di produzione ed utilizzo di idrogeno. L'attività è testimoniata da una intensa ricerca industriale in collaborazione con aziende nazionali ed internazionali (Air Liquide, enitecnologie) e dalla partecipazione a progetti europei sia come dipartimento (Greenair, FP7) che attraverso i membri coinvolti nel progetto (Next GTL, LC FP7). Negli ultimi 10 anni sono stati pubblicati circa 60 lavori internazionali e sono stati presentati 10 brevetti europei e internazionali, relativi allo sviluppo di processi per la produzione e l'utilizzo di idrogeno o di sviluppo di sistemi idrotalcitici. Questi dati sono l'evidenza della capacità di accoppiare ricerca scientifica ad innovazione e ricerca industriale. Le persone coinvolte hanno notevoli competenze nello studio dei processi termochimici delle biomasse con particolare attenzione ai processi di cleaning e upgrading; tale competenza è testimoniata dalla partecipazione del dipartimento in progetti europei (CHRISGAS, IP FP6, Greensyngas FP7). In questi progetti il dipartimento di Chimica Industriale ha avuto un ruolo rilevante nel coordinare lo studio dei processi catalitici per il cleaning e la produzione di gas di sintesi ( $H_2/CO$ ) da biomasse a valle di impianti di gassificazione, anche attraverso lo studio su impianti pilota (100 kWt), accumulando esperienze significative di ricerca e di sviluppo industriale. Il Gruppo sviluppo processi a cui appartiene il personale impegnato nel progetto è dotato di più di 20 impianti collegati a sistemi di analisi tipo GC, HPLC o GC-MS per lo studio di processi catalitici ed è dotato di sistemi di caratterizzazione di solidi di tipo chimico e superficiale (XRF, chemisorption) analisi termiche (DTA/DSC TPRDO) analisi spettroscopiche (Raman con microscopia ottica e cella ad alta temperatura per analisi "in operando", IR drift, Uv-visibile NIR, NMR stato solido, XRD) e fisico (porosimetria) e sistemi accoppiati come SEM con sonda EDX e Raman utile per lo studio delle deposizioni di carbone e per lo studio di disattivazione e avvelenamento del catalizzatore.