



Ricerca di Sistema elettrico

Materiali catalitici in lega NiCo per reazioni di reforming alimentate mediante induzione magnetica

F. Varsano, M. Bellusci, C. Alvani, A. La Barbera, F. Padella, M. Pentimalli

MATERIALI CATALITICI IN LEGA NiCO PER REAZIONI DI REFORMING ALIMENTATE MEDIANTE INDUZIONE
MAGNETICA

F. Varsano, M. Bellusci, C. Alvani, A. La Barbera, F. Padella, M. Pentimalli (ENEA)

Settembre 2018



Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Efficienza energetica e risparmio di energia negli usi finali elettrici e interazione con altri vettori energetici

Progetto: Processi e macchinari industriali

Obiettivo: B2 Studio di catalizzatori magnetici a elevata attività con finalità di efficientamento energetico dei processi produttivi nell'industria chimica

Responsabile del Progetto: Ing. Ilaria Bertini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1 SETUP STRUMENTALE PER MISURA DI ATTIVITÀ DI CATALIZZATORI MAGNETICI	5
2.2 SVILUPPO DI CATALIZZATORI IN LEGA NiCo	8
2.2.1 Sintesi delle leghe.....	8
2.2.2 Materiali a diversa composizione.....	9
2.2.3 Materiali compositi	11
2.3 CARICAMENTO DEL REATTORE: VERSO UNA SOLUZIONE EFFICIENTE	13
2.4 ALLESTIMENTO DI UN REATTORE SCALA BANCO PER TEST DI REFORMING DEL METANO CON ACQUA.	16
2.5 CATALIZZATORI SOTTO FORMA DI NANOPARTICELLE OTTENUTE MEDIANTE TECNICHE DI SINTESI PER VIA UMIDA	18
3 CONCLUSIONI	21
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	22

Sommario

L'attività svolta nella scorsa annualità ha analizzato le potenzialità dell'utilizzo di materiali magnetici a base di cobalto e nichel in processi chimici catalitici operanti ad elevata temperatura ($T > 750^{\circ}\text{C}$) alimentati mediante induzione magnetica. La reazione di *dry reforming* del metano è stata selezionata come reazione di test sulla quale operare misure sperimentali di attività funzionale. A valle della sperimentazione su due classi di materiali (catalizzatori bimetallici a base di Co e Ni, in parte commerciali, e leghe di CoNi) si è concluso che le leghe sono di gran lunga più performanti quando scaldate mediante induzione. In particolare, la lega preparata in laboratorio con composizione $\text{Ni}_{60}\text{Co}_{40}$ ha mostrato nel medesimo tempo un'adeguata efficienza di riscaldamento quando immersa in un campo magnetico alternato e buone proprietà catalitiche per il processo chimico d'interesse.

Partendo dai risultati ottenuti, nel corso di questa annualità è stata esplorata la possibilità di utilizzare leghe NiCo a diversa composizione, anche in forma composita, al fine di aumentare l'efficienza del processo. E' stato inoltre allestito un impianto di prova catalizzatori scala laboratorio per valutare l'attività dei catalizzatori selezionati per la reazione di reforming del metano con acqua termicamente alimentata mediante induzione magnetica.

Nel presente report sono descritti i risultati dell'attività sperimentale condotta sui catalizzatori preparati presso i nostri laboratori ed alcuni test operati su materiali preparati presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze.

1 Introduzione

L'attività svolta ha analizzato le potenzialità dell'utilizzo di materiali magnetici quali sostitutivi dei catalizzatori tradizionali nei processi chimici catalitici al fine di ridurre il consumo di energia nel contesto chimico industriale.

L'utilizzo di materiali magnetici come generatori di calore di processo mediante induzione magnetica (processo detto di catalisi fredda) sta rapidamente riscuotendo una grande attenzione nel panorama della ricerca industriale [1, 2]. Infatti, la capacità dell'induzione a radiofrequenza di trasferire l'energia direttamente al materiale da scaldare (letto catalitico) grazie all'assorbimento selettivo di energia da parte di materiali magnetici selezionati permette di lasciare il *bulk* del gas, o del liquido, relativamente freddo rispetto alla temperatura della superficie del catalizzatore. Con la generazione istantanea di calore localizzata direttamente sul sito chimicamente attivo, in principio si fornisce al sistema solo l'energia necessaria per indurre la reazione catalitica, eliminando dissipazione di calore e sprechi di materia ed energia con notevoli vantaggi in termini di efficientamento dei processi produttivi.

Nella passata annualità, avendo selezionato le reazioni di reforming quali processi industriali altamente energivori sui quali intervenire con una proposta di efficientamento, sono stati preparati diversi catalizzatori a base nichel. I catalizzatori preparati sono stati testati sperimentalmente paragonando la loro attività chimica sia in condizioni di riscaldamento convenzionale che operando il trasferimento di energia mediante induzione elettromagnetica. I materiali sviluppati più performanti sono risultati leghe a base NiCo sui quali sono stati eseguiti test di reattività in diverse condizioni sperimentali.

I materiali sono stati validati mediante test funzionali di reattività all'interno di un reattore TPD/TPR (*temperature programmed desorption/reaction*) modificato per scaldare il catalizzatore mediante un forno a induzione. Sulla base dei risultati ottenuti e delle criticità evidenziate, è stato ideato e messo in esercizio un reattore scala banco.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Setup strumentale per misura di attività di catalizzatori magnetici

Le prove di reattività dei catalizzatori sintetizzati sono state effettuate all'interno di un reattore di quarzo a letto fisso in forma di tubo a U (vedi Figura 1). Il catalizzatore, consolidato in forma di disco, è adagiato su di un fritto, anch'esso in quarzo, posizionato nel ramo del reattore avente diametro interno di 1cm. Il medesimo reattore è stato utilizzato sia per gli esperimenti in forno sia per gli esperimenti in induzione al fine di favorire un confronto il più possibile accurato tra le due metodologie di riscaldamento.

La riduzione dei catalizzatori prima del loro utilizzo e lo studio del processo reattivo (reazione tra metano ed anidride carbonica) sono state effettuate all'interno di un TPD/TPR (*Temperature Programmed Desorption/ Reaction*) Micromeritics-Autochem 2920.

Il riscaldamento convenzionale avviene all'interno del forno in dotazione allo strumento. Per riscaldare i catalizzatori mediante induzione magnetica lo strumento è stato modificato smontando il forno e sostituendo alcune componenti interne in metallo con componenti in teflon appositamente costruite allo scopo. Per riscaldare i campioni mediante induzione è stato utilizzato il forno AMBRELL EasyHeat 2.4. Questo è ideato in modo da avere l'unità di lavoro (spira induttrice) separata dall'alimentatore. In questo modo è stato possibile collocare la spira intorno al reattore all'interno della TPR, com'è possibile vedere in Figura 1. Il *set-up* sperimentale comprende anche un pirometro ottico a infrarossi con intervallo di misura 150°C-1000°C (IRTech Radiamatic IR20CF2150) per la lettura delle temperature raggiunte sulla superficie del campione riscaldato.



Figura 1. Immagine dell'induttore (diametro= 2.5cm altezza=4.5cm) che circonda il ramo del reattore in quarzo all'interno del quale è inserito il catalizzatore. Un pirometro permette una stima della temperatura raggiunta dal catalizzatore.

In Figura1 è possibile vedere l'induttore collocato concentricamente intorno al reattore in quarzo all'interno del quale è posto il letto fisso di catalizzatore. Il pirometro è focalizzato sulla superficie del campione mediante un puntatore laser. Il flusso di gas entra nel reattore dal ramo destro del tubo, dove è visibile anche un componente dello strumento TPR realizzato in teflon appositamente per effettuare le misure di catalisi magnetica. Dal punto di vista della limitazione dei costi è importante che la generazione di calore sia indotta in condizioni di campo magnetico e frequenze moderate. L'induttore utilizzato in questa sperimentazione è costituito da otto spire per un'altezza di 4.5 cm e lavora ad una frequenza di 190KHz. La risposta caratteristica della spira, ossia la potenza necessaria alla generazione del campo magnetico è riportata nel report [3]. Il set-up risulta efficiente nella generazione di un campo magnetico fino a 35mT, valore oltre il quale la risposta potenza/campo perde linearità.

Il pirometro è stato calibrato misurando indirettamente l'emissività dello specifico materiale d'interesse in modo da avere una misura della temperatura accurata. Infatti, l'emissività della lega NiCo non è nota in letteratura. Inoltre, in generale per i metalli questo valore varia enormemente a seconda che essi siano sottoforma di polvere, di manufatto opaco o lucido (finitura della superficie) e della temperatura. Pertanto, i dati tabulati sono spesso poco attendibili. Allo scopo è stato realizzato un crogiolo utilizzando polvere di lega compattata da riscaldare mediante induzione. All'interno del crogiolo è stato inserito un sale alto fondente (BaCl_2 , temperatura di fusione $T_f = 963^\circ\text{C}$) e si è lentamente alimentato l'induttore fino a fornire al crogiolo la potenza necessaria a raggiungere la temperatura di fusione del sale. A questo punto è stato regolato il valore di emissività impostato nel pirometro fino a far coincidere il valore di temperatura letto con la temperatura di fusione del sale. Quest'operazione è stata ripetuta più volte scaldando e raffreddando il crogiolo, mediante opportuna modulazione della potenza fornita, in cicli successivi di fusione/solidificazione del sale. La medesima procedura è stata ripetuta utilizzando il CaCl_2 ($T_f = 772^\circ\text{C}$) per avere un secondo punto di calibrazione. A valle di queste misure il valore di emissività 0.49 è stato impostato nel pirometro.

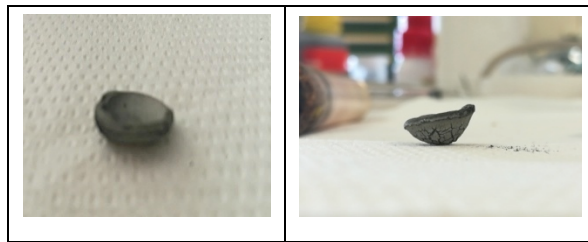


Figura 2. Fotografia dei crogioli in lega Ni₆₀Co₄₀ utilizzati per valutare l'emissività della lega. Come punti di calibrazione sono stati individuati la fusione/solidificazione di due sali, BaCl₂ e CaCl₂·2H₂O

I gas in uscita dal reattore sono analizzati utilizzando un micro Gas Cromatografo Agilent GC490 a doppio canale impostando un tempo di campionamento di 20s. I due canali sono indipendenti. Il canale 1, alimentato da Ar come gas di trasporto, è equipaggiato con colonna a setacci molecolari MS5A 10m per la separazione e determinazione di H₂, CH₄ e CO. Il canale 2, alimentato con He quale gas di trasporto, è equipaggiato con colonna Poraplot U 10m per la determinazione della CO₂.

I test funzionali dei catalizzatori sono stati eseguiti sfruttando il sistema di gestione dei gas e il reattore in quarzo della TPD/TPR. Inizialmente il letto catalitico è riscaldato in atmosfera inerte (flusso di argon 50ml/min) sia negli esperimenti in cui il riscaldamento avviene in forno (velocità programmata 10°C/min), sia quando il riscaldamento avviene mediante induzione (~200°C/min, in funzione dei materiali). Una volta raggiunta la temperatura desiderata, il reattore è alimentato con un flusso di metano e anidride carbonica sempre in rapporto 1:1, a diverse velocità. Al termine del processo il catalizzatore è raffreddato in gas inerte e in seguito sottoposto a test chimico-fisici per valutarne lo stato.

La conversione dei gas in ingresso e la resa dei prodotti sono state calcolate mediante le relazioni (2-5) tenendo presente la stechiometria della reazione di dry reforming (1):



$$X_{\text{CH}_4}(\%) = \frac{F_{\text{CH}_4}^{\text{in}} - F_{\text{CH}_4}^{\text{out}}}{F_{\text{CH}_4}^{\text{in}}} \times 100 \quad (2)$$

dove $F_{\text{CH}_4}^{\text{in}}$ e $F_{\text{CH}_4}^{\text{out}}$ sono le portate volumetriche dei gas in entrata ed in uscita dal reattore. In modo analogo è stata calcolata la conversione dell'anidride carbonica.

$$X_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{F_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - F_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{F_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} \times 100 \quad (3)$$

Le rese dei prodotti (Y_{H_2} , Y_{CO}) sono state calcolate considerando come input le portate volumetriche dei reagenti e tenendo conto della stechiometria della reazione.

$$Y_{\text{H}_2}(\%) = \frac{F_{\text{H}_2}^{\text{out}}}{2F_{\text{CH}_4}^{\text{in}}} \times 100 \quad (4)$$

$$X_{\text{CO}}(\%) = \frac{F_{\text{CO}}^{\text{out}}}{F_{\text{CH}_4}^{\text{in}} + F_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} \times 100 \quad (5)$$

L'eventuale formazione di carbone è stata valutata mediante un bilancio di massa tra i gas in entrata e in uscita.

2.2 Sviluppo di catalizzatori in lega NiCo

Il catalizzatore selezionato in forma di lega metallica ha due componenti: il nichel, tipico catalizzatore per le reazioni di reforming, ed il cobalto, selezionato per le sue proprietà magnetiche. Il cobalto, infatti, ha un'elevata temperatura di Curie ($T_c=1121^\circ\text{C}$) e questo consente di sfruttare la componente "isteresi magnetica" come meccanismo di dissipazione di energia mediante induzione [4]. La composizione della lega $\text{Ni}_{60}\text{Co}_{40}$ preparata presso i nostri laboratori nella precedente annualità è stata selezionata sulla base del diagramma di stato per avere una T_c superiore alle temperature di processo chimico selezionato ($T_c \sim 800^\circ\text{C}$).

Poiché la T_c aumenta all'aumentare del contenuto di cobalto [5] sono state preparate delle leghe a crescente contenuto di cobalto con l'intenzione di minimizzare la quantità di energia elettromagnetica da trasferire mediante induzione ed ottenere quindi un processo di riscaldamento più efficiente mantenendo al contempo una buona attività chimica del catalizzatore. I risultati in termini di attività funzionale sono riportati nel paragrafo 2.2.2.

Un altro aspetto preso in considerazione nello sviluppo dei catalizzatori è la possibilità di supportare le leghe metalliche su substrato inerte. Il supporto è importante nel garantire la stabilità fisica del catalizzatore e inibire il *sintering* del metallo. Nel paragrafo 2.2.3 sono riassunte le prove funzionali di miscele lega/silice pirogenica.

2.2.1 Sintesi delle leghe

Le leghe sono state sintetizzate utilizzando granuli di cobalto (Carlo Erba) e filo di nichel (Sigma Aldrich) 99.99%. Le due componenti metalliche vengono fuse per *arc melting* all'interno di un forno MAM1 Buheler GmbH visibile in Figura 3a.

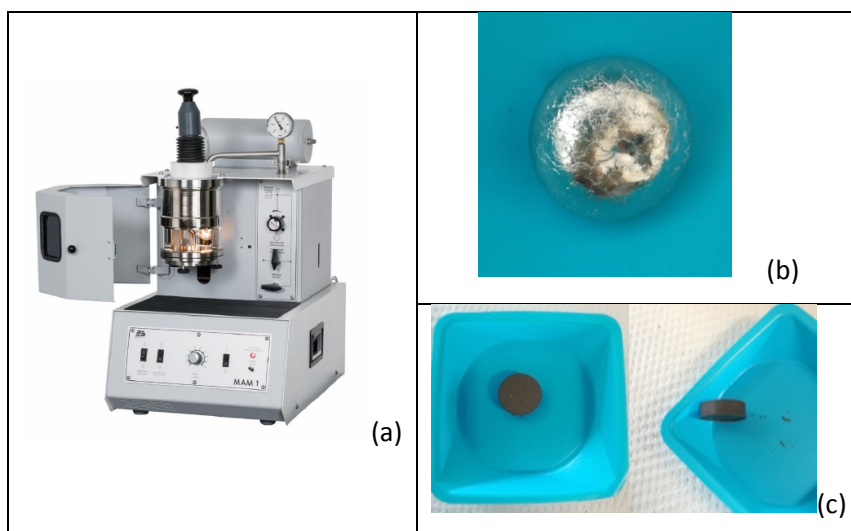


Figura 3. Preparazione del catalizzatore in lega metallica: (a) immagine del forno utilizzato per la preparazione delle leghe. In (b) un'immagine della lega NiCo (2g di materiale) prima della comminuzione in polvere nel mulino ad anelli. In (c) la polvere di lega compattata in dischi da 10mm di diametro.

La lega, visibile in figura 3b, viene successivamente comminuta all'interno di un mulino ad anelli. La polvere ottenuta è compattata (3.8 ton/cm^2) in forma di disco ed utilizzata per i test di attività catalitica. I dischi hanno diametro 10 mm e spessore variabile in funzione della quantità di materiale, mediamente 1-2 mm. Dischi di diametro 15 mm sono stati preparati per il loro utilizzo nel reattore scala banco descritto nei paragrafi successivi.

La preparazione dei materiali compositi prevede la miscelazione delle polveri di lega metallica con silice pirogenica (diversi rapporti in peso) all'interno di un mulino a vibrazione Retsch (20Hz, 10min di trattamento) utilizzando biglie di zirconia.

2.2.2 Materiali a diversa composizione

I catalizzatori in lega ($\text{Ni}_{60}\text{Co}_{40}$) preparati durante la passata annualità si sono dimostrati i più performanti fra tutti i materiali investigati, compresi i compositi a base commerciale. Si è deciso pertanto, nell'ottica di un'ottimizzazione di processo, di valutare l'effetto delle quantità relative di nichel e cobalto all'interno della lega. Sono state preparate leghe con tre composizioni differenti a contenuto crescente di cobalto utilizzando la medesima metodologia di sintesi. La valutazione dell'attività chimica delle leghe è stata misurata sperimentalmente operando test funzionali mediante riscaldamento tradizionale in forno. In questo modo ci si svincola dalle capacità di dissipazione dell'energia dei singoli materiali che può variare secondo la composizione. Successivamente, i campioni sono stati riscaldati mediante induzione. In Figura 4 sono riportati i valori di conversione del metano e la resa in idrogeno misurate utilizzando quantità paragonabili di catalizzatore.

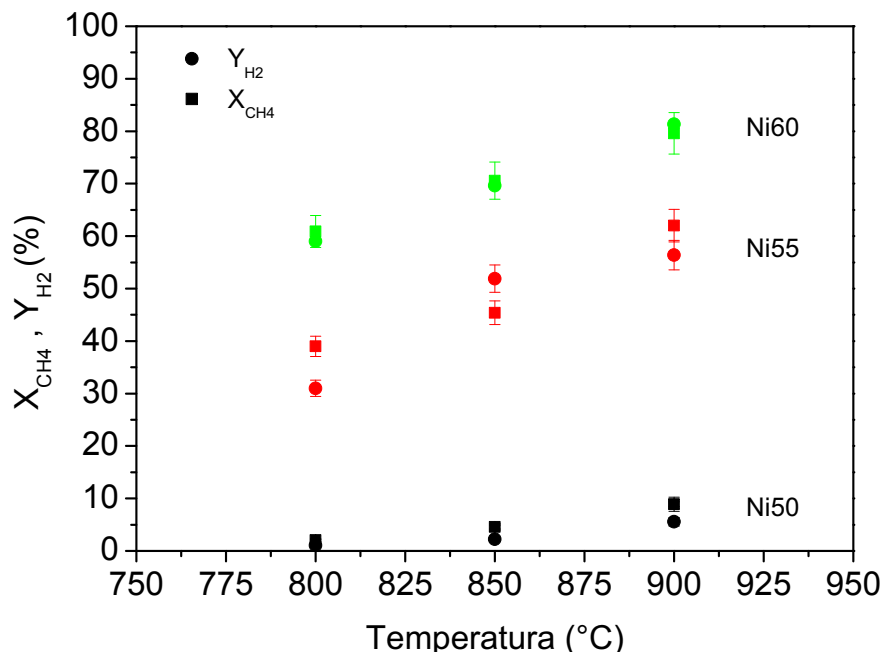


Figura 4. Conversione del metano X_{CH_4} e resa in idrogeno Y_{H_2} misurate nella reazione di dry reforming ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) utilizzando leghe di diversa composizione. Produzione e conversione crescono all'aumentare della temperatura e del contenuto di nichel nella lega.

Il campione con maggior contenuto di nichel mostra valori di conversione superiori, essendo il nichel un catalizzatore più performante del cobalto per le reazioni di *reforming*. Il catalizzatore con composizione 50:50 è stato scartato e non sono state eseguite ulteriori prove sperimentali in quanto i valori di conversione sono stati giudicati molto bassi.

Poiché il catalizzatore Ni:Co 55:45 mostra valori di conversione accettabili sono stati eseguiti dei test funzionali scaldando mediante induzione magnetica. Le misure effettuate hanno mostrato ottime proprietà di riscaldamento dei *pellets* (si raggiungono temperature prossime ai 1000°C con 375W) e valori di conversione prossimi al 100%.

Un esempio è riportato nella figura seguente:

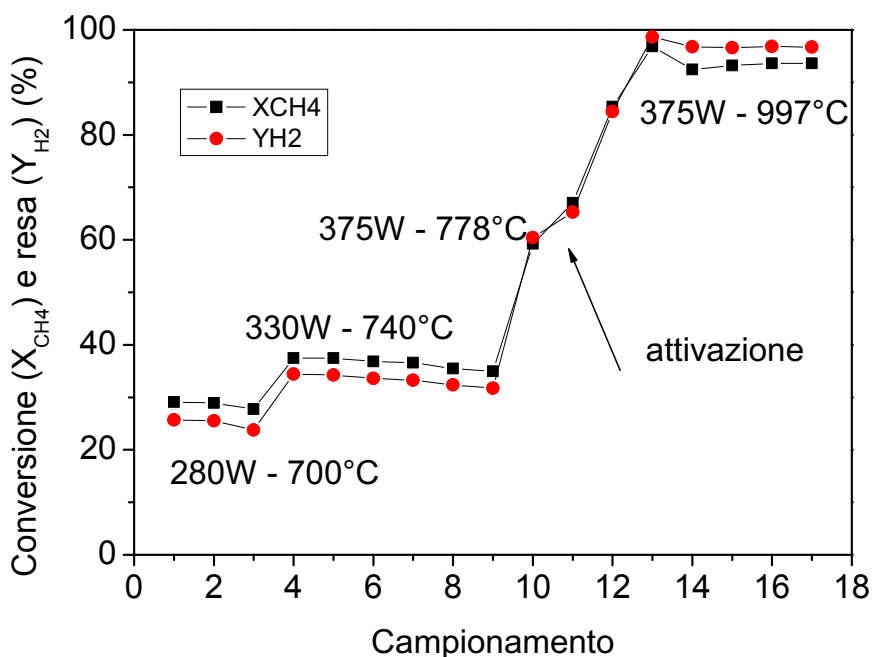


Figura 5. Conversione del metano e produzione di idrogeno a diverse potenze applicate. La conversione cresce al crescere della potenza applicata. Un fenomeno di attivazione del campione è ben visibile a 375W dove la conversione passa dal 60 al 90% a parità di potenza erogata. Il campionamento viene effettuato automaticamente dal GC ogni 4 minuti.

Le prove di riscaldamento mediante induzione mostrano che il catalizzatore è attivo già a basse potenze e che la conversione aumenta all'aumentare della potenza. In figura è anche osservabile un fenomeno di attivazione del campione in corrispondenza della potenza applicata di 375W (vedi freccia in Figura 5). Ciò che si osserva è che a parità di potenza la temperatura sale di oltre 200°C nel giro di pochi minuti (circa 10) portando la conversione del metano dal 60% al 90%.

Tale fenomeno può essere spiegato con un'improvvisa diminuzione della permeabilità magnetica del materiale in prossimità della temperatura di Curie, che per i materiali investigati è intorno agli 800°C. È noto, infatti, dalla letteratura che la permeabilità magnetica relativa dei materiali ferromagnetici, all'approssimarsi della temperatura di Curie diminuisce anche di diversi ordini di grandezza fino all'unità (materiale non magnetico). Tale fenomeno porta alla soppressione della componente di dissipazione dovuta ad isteresi magnetica e farebbe presupporre un abbassamento delle temperature osservabili. Al contrario, poiché nei campioni studiati il principale meccanismo di dissipazione è dovuto alle *eddy currents*, la rilevante diminuzione della permeabilità magnetica provoca un improvviso aumento dello spessore di

penetrazione (6) dell'effetto pelle, ossia dello strato di campione in cui si concentrano le correnti indotte. Una quantità maggiore di polvere partecipa alla dissipazione dovuta alle correnti ohmiche favorendo l'innalzamento della temperatura.

Lo spessore di penetrazione è correlato alla permeabilità magnetica mediante l'equazione (6):

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega\mu_r}} \quad (6)$$

dove ρ è la resistività elettrica della lega, $\omega = 2\pi f$ (f = frequenza del campo alternato) μ_r è la permeabilità magnetica relativa della lega. Per la lega in esame non è stato possibile determinare lo spessore di penetrazione poiché non abbiamo una misura della permeabilità relativa in funzione della temperatura.

Questo effetto è stato evidenziato durante la campagna sperimentale per campioni con spessore superiore al millimetro, per campioni più sottili è meno evidente.

Tutti i test funzionali eseguiti sul catalizzatore con composizione $\text{Ni}_{60}\text{Co}_{40}$ sono riportati in [3, 6, 7]. Tali prove sono state eseguite riscaldando il catalizzatore convenzionalmente e mediante induzione in diverse condizioni sperimentali (potenza applicata, tempo di contatto etc.).

2.2.3 Materiali compositi

I test preliminari di stabilità del catalizzatore sono incoraggianti. Tuttavia, una problematica riscontrata a valle di un utilizzo discontinuo e prolungato del catalizzatore (il campione è stato sottoposto a diverse prove in momenti differenti cui conseguono diversi cicli di riscaldamento e raffreddamento) riguarda la stabilità fisica del manufatto. I dischi, a seguito dei cicli termici, tendono a deformarsi talvolta con formazione di fessurazioni.

Nel tentativo di superare questa problematica, sono stati preparati dei dischi di catalizzatori in cui il materiale attivo è stato miscelato con una polvere di silice pirogenica. Questa consiste in nanoparticelle di silice idrofilica aventi area specifica superficiale pari a circa $400 \text{ m}^2/\text{g}$. In seguito ad un blando trattamento termico si ha eliminazione di acqua con formazione di un reticolato Si-O-Si che intrappola la polvere di catalizzatore.

In Figura 6 è presentata l'attività del materiale composito (lega metallica/silice pirogenica al 70/30 in peso) misurata convenzionalmente in forno a tre differenti temperature. L'attività del catalizzatore appare stabile per la durata della misura (1 ora) per temperature superiori a 900°C .

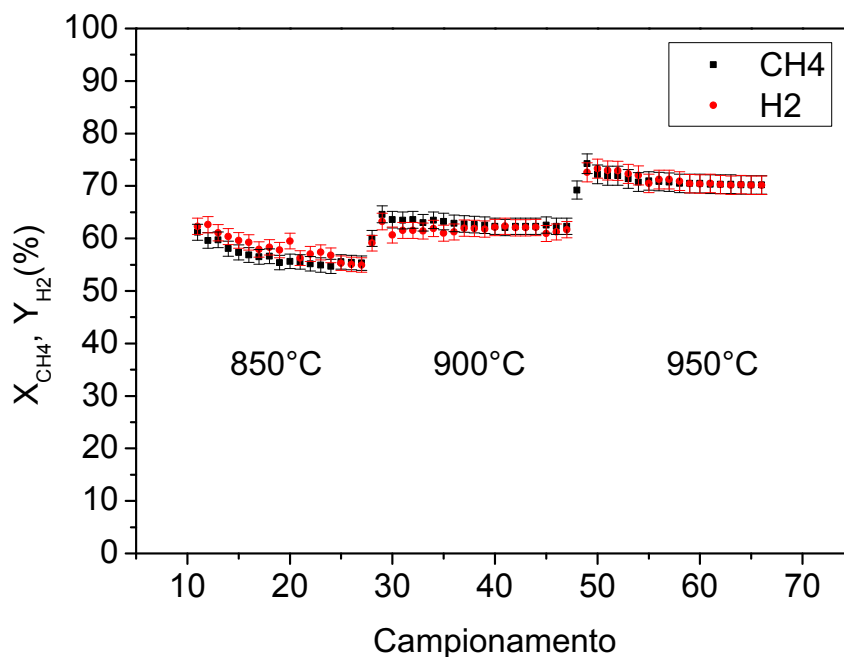


Figura 6. Conversione del metano X_{CH_4} e resa in idrogeno Y_{H_2} misurate nella reazione di *dry reforming* riscaldando il campione composto convenzionalmente in forno. Il campionamento è eseguito automaticamente con il gas cromatografo ogni quattro minuti.

In Figura 7 è riportato a confronto il valore di conversione del metano misurato per due campioni aventi la medesima quantità di catalizzatore metallico. Il campione composto contenente la silice pirogenica mostra una conversione superiore a quello “nudo”. Ciò è dovuto a una migliore dispersione del materiale attivo e quindi a una maggior accessibilità al gas di processo dei siti cataliticamente attivi. Tale comportamento è più evidente alle temperature più basse, dove l’attività chimica del catalizzatore è più bassa.

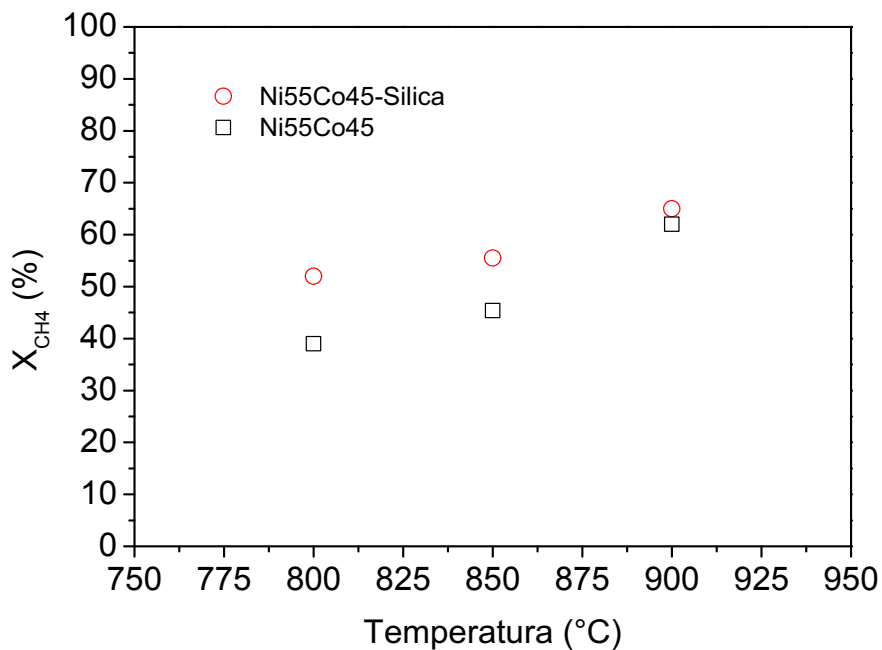


Figura 7. Conversione del metano misurata in funzione della temperatura utilizzando catalizzatori in lega tal quali e in forma composita. Esperimenti condotti mediante riscaldamento convenzionale in forno. La quantità di materiale attivo (Ni₅₅Co₄₅) è la medesima nei due campioni.

Il catalizzatore in forma composita riscaldato mediante induzione non ha raggiunto le temperature di processo. Questo è indice di una scarsa continuità spaziale della componente metallica del catalizzatore che abbatte i fenomeni dissipativi per *eddy currents* inibendo in tal modo il principale meccanismo di riscaldamento dei campioni. Sarà pertanto necessario diminuire la quantità di silice pirogenica al di sotto di una “soglia di percolamento”. E’ in corso la preparazione dei campioni con una quantità di silice ridotta al 5-10% su cui saranno eseguite prove di riscaldamento e stabilità. Tale lavoro sarà effettuato sulla lega di composizione 60:40. Infatti, poiché le polveri preparate scaldano principalmente grazie alle correnti indotte ed è stato sperimentalmente provato che l’attività chimica dei campioni con composizione Ni₅₅Co₄₅ è inferiore ai catalizzatori con composizione 60:40 (Figura 4), in vista di un’ottimizzazione del processo sembra ragionevole concentrare gli sforzi sul campione chimicamente più performante.

2.3 Caricamento del reattore: verso una soluzione efficiente

Misurando la velocità di riscaldamento in funzione del campo magnetico applicato è possibile ottenere informazioni sull’assorbimento di potenza (SAR = *specific absorption rate*) del materiale sviluppato. Dall’analisi delle curve, una delle quali è riportata in Figura 8, emerge che entrambi i meccanismi dissipativi (isteresi magnetica e correnti indotte da campo magnetico) sono attivi, con il secondo che diviene prevalente all’aumentare della temperatura. Il dettaglio dell’analisi è riportato nel report UniFI (PAR2017). Entrambi i meccanismi di dissipazione mostrano una dipendenza dalla massa del campione ben descritta nel report UniFi [4]. Da queste considerazioni si può ipotizzare che la forma del catalizzatore consolidato e la massa della polvere esercitino un ruolo importante sulla capacità di riscaldamento. Già durante la scorsa annualità (report [3]) è stato evidenziato come per scaldare 0.5grammi di lega assemblata sotto forma di piccoli *pellets* da 0.15cc (configurazione di letto fisso impaccato) fino alla temperatura di processo di 850°C era necessario applicare una potenza elevata (1200W). Utilizzando la stessa polvere di

catalizzatore in forma di unico *pellet* cilindrico da 370mg si raggiungeva la medesima temperatura utilizzando una potenza notevolmente inferiore (<200W).

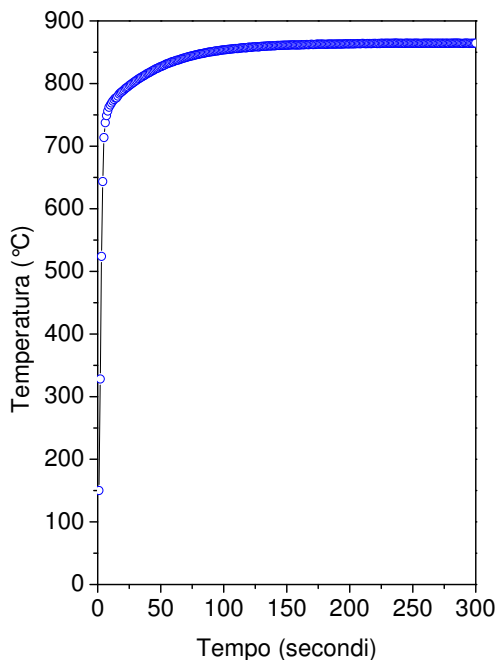


Figura 8. Velocità di riscaldamento di un campione di lega Ni₆₀Co₄₀

Un indice dell'efficienza di riscaldamento è stato calcolato prendendo in considerazione il dato di SAR fornitoci da UniFi (i dettagli concernenti la misura della SAR e delle stime di efficienza è riportato nel documento UniFi PAR2017) e la potenza necessaria a generare il campo magnetico all'interno della spira. La potenza assorbita dal campione si calcola moltiplicando il valore della SAR per il peso della polvere di catalizzatore. La potenza necessaria alla generazione del campo è fornita dallo strumento.

Attualmente, i valori di efficienza calcolati nelle condizioni sperimentali utilizzate si aggirano intorno al 2.5% (a seconda della temperatura desiderata). Tale valore di efficienza fa riferimento a un catalizzatore che occupa il 3.5% dello spazio sul quale è generato il campo. Una stima di efficienza in migliori condizioni operative si ottiene portando l'occupazione del volume all'interno della spira al 15%. E' ragionevole limitare il calcolo a tale valore di occupazione in quanto, sulla base delle evidenze sperimentali, una maggior occupazione del volume implicherebbe un aumento di potenza sull'induttore per ottenere il medesimo campo magnetico. Nelle suddette condizioni, il valore di efficienza è stimato intorno al 40%.

Tuttavia, al fine di ottimizzare l'interazione del campo magnetico con il catalizzatore e sfruttare al meglio la potenza veicolata nella spira, è necessario ottimizzare oltre al volume di occupazione anche la massa e la forma del catalizzatore nonché il suo impaccamento all'interno del reattore. Infatti, è necessario evitare sia la rotazione del catalizzatore lungo le linee di campo, cosa che comprometterebbe la fluidodinamica del reattore, sia un'interazione (magnetica) tra i vari *pellets* che porti alla cancellazione reciproca delle correnti ohmiche, diminuendo in tal modo la dissipazione di energia.

In tal senso, un tentativo di ottimizzazione del caricamento del reattore è stato perseguito utilizzando due dischi di catalizzatore distanziati da un fritto in quarzo (figura 9a e 9b). Si è raddoppiata in questo modo la quantità di materiale all'interno del reattore rispetto alle misure sperimentali eseguite ai fini della caratterizzazione del sistema reagente. In figura 9c è possibile osservare che la resa in idrogeno misurata nella configurazione a doppio disco è notevolmente migliore di quella misurata per il singolo disco. A parità di potenza applicata si ottengono temperature più alte e rese di processo migliori nella configurazione a strati grazie ad un utilizzo più efficiente del campo magnetico.

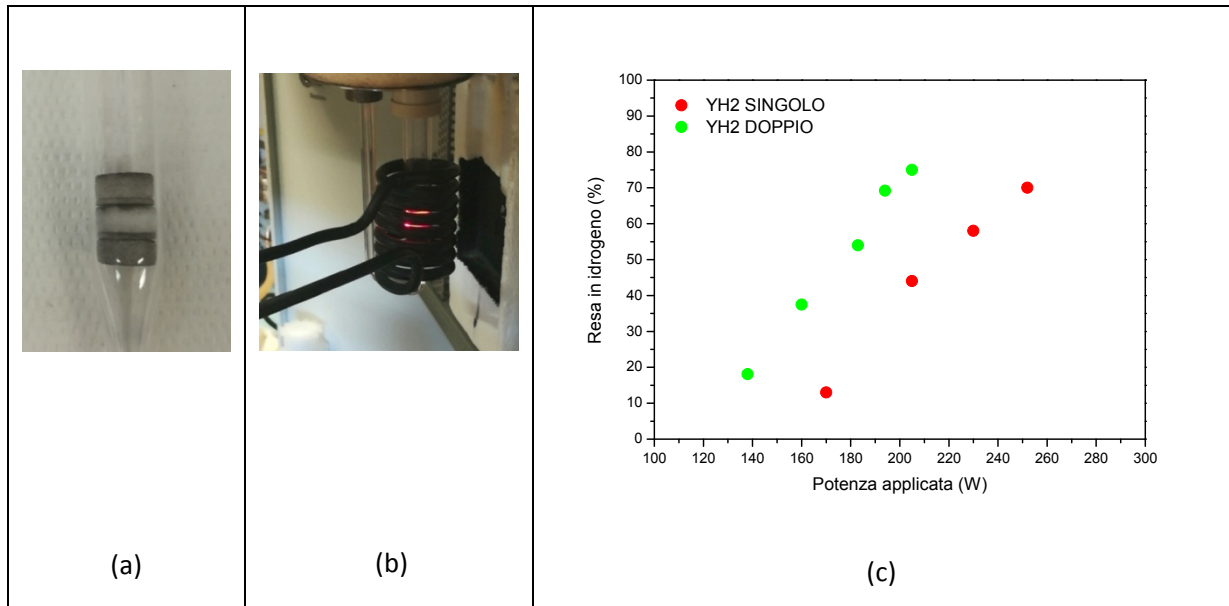


Figura 9. (a) Il reattore in quarzo è caricato con due dischi di catalizzatore $Ni_{60}Co_{40}$. I due dischi sono distanziati da setti porosi in quarzo che evitano la rotazione dei campioni quando sottoposti a campo magnetico, problematica ricorrente in assenza del setto poroso. In (b) è riportata una foto dei due dischi di catalizzatore in funzione a 950°C. E' ben evidente come, ad esclusione del catalizzatore, il resto del reattore sia freddo. In (c) riportiamo la resa in idrogeno del sistema in funzione della potenza applicata confrontata a un esperimento condotto sul singolo disco.

2.4 Allestimento di un reattore scala banco per test di reforming del metano con acqua.

Nel corso della presente annualità è stato allestito un impianto scala banco per effettuare prove funzionali dei catalizzatori sviluppati per una reazione di *reforming* del metano con acqua. Il *dry reforming* finora utilizzato è una reazione di grande interesse scientifico ed un ottimo modello per reazioni catalitiche endotermiche ad alta temperatura. Il *reforming* con acqua ha però un impatto maggiore essendo una reazione industriale ampiamente diffusa dove un aumento dell'efficienza energetica di processo avrebbe senz'altro ripercussioni e benefici immediati.

In

Figura 10a è riportata una foto dell'impianto durante la fase di allestimento. Esso è costituito, partendo da sinistra da:

- il sistema di rivelazione della temperatura di processo mediante pirometro a infrarosso opportunamente calibrato sui materiali utilizzati.

Il tubo reattore in quarzo, di cui un'immagine in primo piano è visibile in

- Figura 10b, e il forno ad induzione. Il diametro del reattore è stato dimensionato per occupare al meglio il volume della spira e conseguentemente sfruttare tutta l'energia del campo magnetico generato. Le flange del reattore e i tubi di adduzione ed eluizione sono in materiale plastico in modo da non interagire con il campo magnetico. Il reattore è inserito all'interno di una scatola coibentata, dove soffia aria calda necessaria per scaldare parte dell'impianto a $T \sim 100^\circ\text{C}$. Il vantaggio principale dell'induzione magnetica è che è riscaldato solo il sistema reagente lasciando freddo il reattore. E' però indispensabile per portare l'acqua sotto forma di vapore al reattore che la temperatura sia superiore al *dew point* dell'acqua alla concentrazione inviata. Nella maggior parte degli esperimenti una temperatura superiore agli 80°C è sufficiente ad evitare fenomeni di condensazione indesiderati.
- Generatore di vapore-VDM (*Vapor Delivery Module*) e tubi che portano i gas (con o senza l'acqua) al reattore. Questi sono riscaldati, mediante cavi scaldanti regolati da un controllore di temperatura (visibile sopra la mensola in alto).
- Il vapore in uscita dal reattore è condensato in due trappole in serie (una a ghiaccio, ed una a gel di silice con indicatore). Questo *step* è necessario per evitare che il gas cromatografico (non presente in figura) necessario all'analisi quantitativa dell'evoluzione dei gas venga a contatto con l'acqua. In altri contesti l'acqua non reagita può essere re-inviata al reattore omettendo lo stadio di condensazione.

In

Figura 10b è visibile il reattore in quarzo con al suo interno un disco di catalizzatore $\text{Ni}_{60}\text{Co}_{40}$ sorretto da un setto poroso in quarzo saldato sul tubo. La spira, essendo posta su di un carrellino è stata abbassata al di sotto del campione per permettere di allineare il pirometro. Una volta eseguito l'allineamento, la spira è fatta salire fino a che il campione si trovi al suo centro.

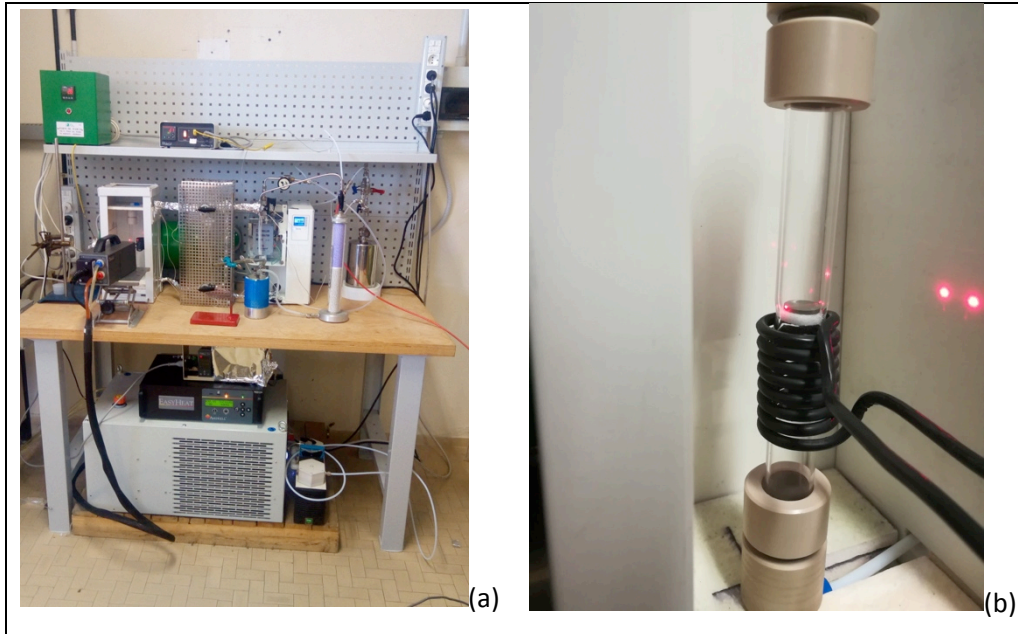


Figura 10. Impianto scala banco per il reforming del metano alimentato mediante induzione magnetica. In (a) una visione complessiva comprendente il pirometro, il sistema di alimentazione a induzione magnetica, il tubo reattore in una scatola riscaldata ad aria, le linee di adduzione dei gas, riscaldate e coibentate, il generatore di vapore, le trappole. In (b) un particolare del reattore in quarzo posto all'interno della scatola riscaldata ad aria. L'induttore non è in posizione di lavoro per visualizzare il disco di catalizzatore e il sistema di allineamento del pirometro.

2.5 Catalizzatori sotto forma di nanoparticelle ottenute mediante tecniche di sintesi per via umida

Le proprietà fisiche e strutturali dei materiali sono fondamentali nella determinazione dell'attività nonché della stabilità di un catalizzatore. Visti i promettenti risultati ottenuti nei test funzionali sulla lega NiCo, si è quindi tentata un'ottimizzazione dei materiali esplorando tecniche di sintesi per via liquida che permettono di ottenere materiali sotto forma di nanoparticelle con elevata area specifica superficiale. A tale scopo il DCUF ha sintetizzato e ci ha fornito per i test funzionali diversi campioni di nanoparticelle di Ni e Co supportate su un substrato commerciale di allumina (corundum, GoodFellow, AN603820-86% di porosità).

I dettagli delle operazioni di sintesi e la caratterizzazione chimico-fisica e magnetica dei composti impregnati sviluppati è oggetto del rapporto "Studio di nuovi materiali per la catalisi magnetica a induzione" del DCUF. In ENEA sono state eseguite azioni di sviluppo del materiale catalizzatore partendo dagli impregnati e le caratterizzazioni funzionali (attività chimica e abilità di riscaldamento).

In questo report sono mostrati i risultati su alcuni campioni,

- ENEA7 impregnazione da cloruri
- ENEA8 impregnazione da formiati
- ENEA10 impregnazione di nanoparticelle di cobalto pre-formate

In generale i materiali forniti da UNIFI non sono catalizzatori pronti a essere utilizzati tal quale. Sono stati tutti sottoposti a trattamenti termici, anche in atmosfera riducente per ridurre i sali precursori a metalli.

L'analisi di diffrazione eseguita in ENEA sul campione ENEA7 ha evidenziato la presenza di CoCl_2 idrato e NiCl_2 idrato supportato su allumina. Il campione è stato trattato termicamente in TPD in flusso di Ar H_2 (3%) in rampa ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) fino alla temperatura di 850°C . In Figura 11 riportiamo la figura di assorbimento d'idrogeno, corrispondente alla riduzione quantitativa dei cloruri a metallo, in funzione della temperatura. Com'è possibile osservare, l'assorbimento d'idrogeno avviene fra 300°C e 550°C .

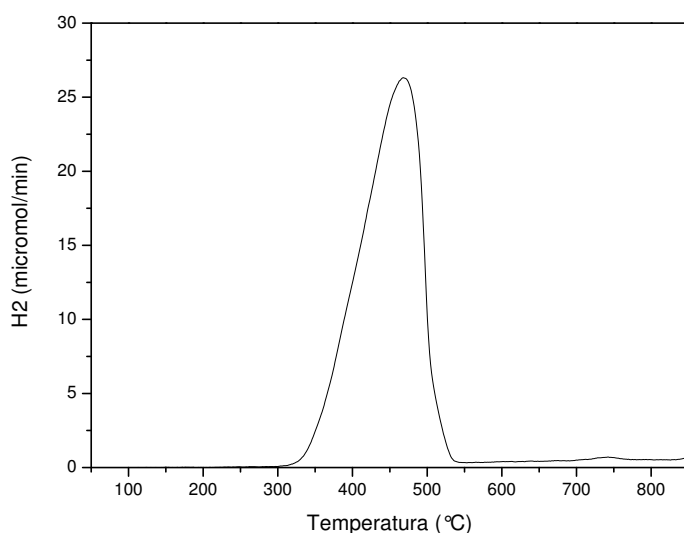


Figura 11. Preparazione del catalizzatore a partire dal precursore: assorbimento d'idrogeno da parte del campione di allumina impregnata con cloruri di nichel e cobalto in funzione della temperatura.

Misure di diffrazione eseguite sul campione trattato termicamente mostrano che effettivamente i sali di nichel e cobalto hanno subito il processo di riduzione a metallo. Nonostante non sia possibile escludere che si sia formata della lega sembra più probabile che i due metalli siano presenti separatamente. In questo caso avremmo quindi alla presenza di un catalizzatore bi-metallico. Ai fini della catalisi magnetica ciò non costituisce un problema poiché sarebbe possibile comunque sfruttare il potere riscaldante del cobalto e l'attività catalitica del nichel nelle reazioni di *reforming*. Non sarebbe comunque possibile un paragone diretto con le leghe preparate in ENEA.

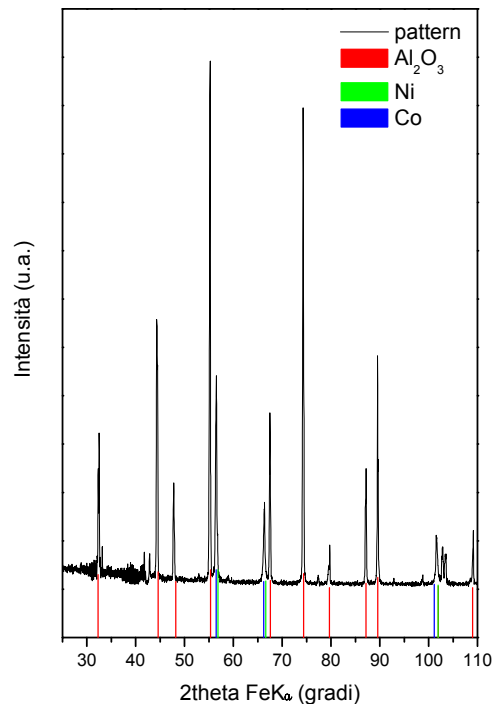


Figura 12. Spettro di diffrazione XRD dove si evidenzia la presenza di tre fasi cristalline, Allumina (10-173), nichel (4-850) e cobalto (15-806).

Il campione così ridotto è stato sottoposto a prova di riscaldamento mediante induzione, dove non ha dato prova, nelle condizioni di campo utilizzate, di riscaldamento al di sopra dei 150°. Prove funzionali eseguite mediante riscaldamento convenzionale in forno mostrano una leggera attività (idrogeno prodotto = 0.5%) che cresce in modo monotono durante la durata del test funzionale (circa 2 ore) arrivando all'1%. La scarsa attività riscontrata può essere attribuita al fatto che nonostante la diffrazione abbia evidenziato che il cobalto e nichel siano allo stato ridotto, eventuali contaminazioni da cloruri possano inficiarne l'attività catalitica. Si è deciso pertanto di operare un trattamento differente del composito iniziale. Il campione è stato ossidato in aria mediante trattamento termico con rampa e sosta a 600°C. Non ci si è spinti a temperature più elevate per evitare l'evaporazione del cloruro di nichel. Il campione ossidato è stato nuovamente ridotto mediante trattamento termico in Ar-H₂ (3%). Dall'area del picco di assorbimento d'idrogeno è stato possibile calcolare un caricamento in peso del metallo pari al 5.5%, valore esiguo che spiega sia l'inabilità del campione al riscaldamento mediante induzione sia la scarsa attività funzionale (come nel caso precedente) del catalizzatore.

I campioni impregnati con formiati di nichel e/o cobalto sono stati ridotti in maniera analoga a quelli impregnati con cloruri in flusso di Ar H₂ (3%) a 850°C. L'analisi di diffrazione ha evidenziato la formazione di carburi pertanto non sono stati eseguiti successivi test funzionali. Operando il trattamento termico in Ar è invece possibile ottenere direttamente il metallo a seguito della decomposizione dei formiati. Misure dell'attività funzionale di questi campioni sono attualmente in corso. I materiali ottenuti mediante tale via

sintetica sono da ritenersi promettenti, in quanto misure preliminari di riscaldamento hanno evidenziato il raggiungimento di temperature di circa 300°C.

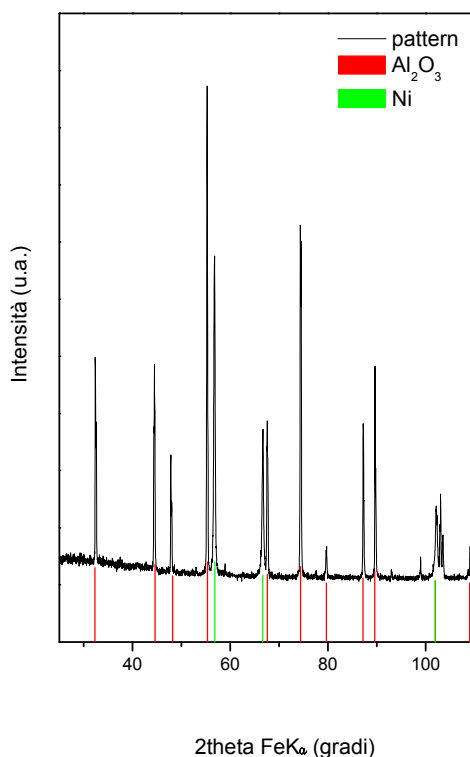


Figura 13. Spettro di diffrazione eseguito su campioni impregnati da soluzioni di formiati. In questo esempio il substrato di allumina è stato impregnato con formiato di nichel e successivamente trattato in atmosfera inerte per evitare la formazione di carburi osservabile quando il campione è trattato in atmosfera riducente.

UniFi ha esplorato anche la possibilità di caricare il substrato di allumina con nanoparticelle di cobalto preformato. Quest’opzione, qualora funzionasse permetterebbe di caricare sul supporto nanoparticelle di forma e dimensioni predefinite in base ad un design magnetico volto all’ottimizzazione della SAR (assorbimento specifico) del materiale secondo gli orientamenti riportati nel report [8].

A titolo di esempio è stato caratterizzato un campione di Co preformato su allumina. Come i materiali precedenti, il campione è stato ridotto in flusso di Ar H₂ (3%) in rampa fino a 850°C fino a completo assorbimento di H₂. A bassa temperatura (fino 300°C si osserva desorbimento di gas, probabilmente solvente/acqua assorbiti dall’allumina in fase d’impregnazione). La prova funzionale in forno (850°C, 900°C, 950°C) ha mostrato un campione attivo con resa di H₂ nell’intervallo 1-3%. Tale valore, pur basso, non è da considerarsi pessimo poiché il cobalto non è il catalizzatore d’elezione per la reazione di dry-reforming.

La problematica principale riscontrata sia sui campioni impregnati sia sui campioni di nanoparticelle preformate e depositate su substrato inerte è legata alla scarsa capacità di dissipazione dell’energia. Pertanto la sfida di realizzare un catalizzatore magnetico che dissipi prevalentemente mediante isteresi magnetica è ancora aperta. Ipotesi di lavoro ragionevoli prevedono un ripensamento del design delle nanoparticelle magnetiche (dimensioni e forma) e dell’interazione di queste ultime con il supporto (caricamento, dispersione ecc.).

3 Conclusioni

L'attività svolta ha evidenziato la fattibilità di alimentare dei processi chimici endotermici a elevata temperatura mediante induzione elettromagnetica. In particolare i catalizzatori preparati in ENEA (leghe a base Nichel e Cobalto) si sono dimostrati attivi nella reazione di *dry reforming* raggiungendo valori di conversione elevati e temperature di esercizio prossime ai 1000°C. Tali catalizzatori sono polveri micrometriche compattate il cui principale meccanismo di dissipazione dell'energia, soprattutto alle temperature elevate, è dovuto alla formazione di correnti indotte sulla superficie. L'ottimizzazione della forma dei catalizzatori e dell'impaccamento di questi ultimi all'interno del reattore ha permesso di ridurre la potenza applicata di un ordine di grandezza rispetto ai valori misurati all'inizio dell'attività progettuale. Emerge pertanto come fondamentale ai fini dell'ottimizzazione dell'efficienza di trasferimento dell'energia, oltre al miglioramento delle proprietà funzionali del materiale, l'ingegnerizzazione del caricamento del reattore in modo da sfruttare al meglio il campo magnetico applicato.

Sulla base della sperimentazione eseguita e dei calcoli effettuati, l'ipotesi migliore risulta essere la realizzazione di un catalizzatore supportato sotto forma di cilindro che va ad occupare l'intero volume dove è generato il campo magnetico. Tale opzione è difficilmente perseguibile con polveri di lega impaccate poiché le perdite di carico sarebbero eccessive a seguito di fenomeni di *annealing*. Questi ultimi comportano un *sintering* delle polveri con conseguente inibizione del cammino libero dei gas all'interno del reattore e dell'attività del catalizzatore. Una soluzione praticabile consiste nello sviluppo di polveri di lega in forma composita con materiale inerte che consentirebbe la ritenzione delle dimensioni delle superfici attive e quindi dell'attività catalitica.

4 Riferimenti bibliografici

-
- ¹ Vinum M.G., Almind M.R., Engbaek J.S., Vendelbo S.B., Hansen M.F. Frandsen K., Bendix J., Mortensen P.M., Dual function cobalt-nickel nanoparticles tailored for high temperature induction heated steam methane reforming. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2018, 57(33), 10569-10573
 - ² Mortensen P.M., Engbæk J.S., Vendelbo S.B. , Hansen M.F. , Østberg M., Direct hysteresis heating of catalytic active Ni-Co nanoparticles as steam reforming catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res* 2017 , 56(47), 14006-14013
 - ³ F. Varsano, M. Bellusci, C. Alvani, A. La Barbera, F. Padella, M. Pentimalli, Catalizzatori a base di cobalto e nichel per processi di reforming alimentati mediante induzione magnetica: preparazione e caratterizzazione funzionale, Report RdS/PAR2016/103
 - ⁴ A. Caneschi, G. Varvaro, D. Peddis and C. Sangregorio Individuazione delle proprietà magnetiche e design dei materiali per applicazioni catalitiche ad elevata efficienza Report RdS/PAR2015/060
 - ⁵ Binary alloy phase diagrams, Massalski, T. B., Murray, Joanne L., Bennet, L. H., Baker, Hugh, volume 1, 1986, American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073)
 - ⁶ Varsano F., Bellusci M., Provino A., Petrecca M., NiCo as catalyst for magnetically induced dry reforming of methane, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 2018 323 012005-012012
 - ⁷ F. Varsano, M. Bellusci, A. La Barbera, M. Petrecca, M. Albino, C. Sangregorio, Dry reforming of methane powered by magnetic induction, Submitted to *International Journal of Hydrogen Energy*.
 - ⁸ A. Caneschi, M. Petrecca, M. Albino, C. Innocenti, G. Varvaro, A. Capobianchi, D. Peddis, C. Sangregorio Sviluppo e caratterizzazione sperimentale di catalizzatori magnetici, Report RdS/PAR2016/104