



Ricerca di Sistema elettrico

Catalizzatori $\text{Ni}_{60}\text{Co}_{40}$ supportati per reazioni di reforming alimentate mediante induzione magnetica

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

CATALIZZATORI $\text{Ni}_{60}\text{CO}_{40}$ SUPPORTATI PER REAZIONI DI REFORMING ALIMENTATE MEDIANTE INDUZIONE MAGNETICA

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

Dicembre 2018



Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

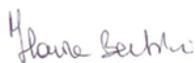
Piano Annuale di Realizzazione 2018

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 DEI RISULTATI.....	6
2.1 SET-UP STRUMENTALE PER LA DETERMINAZIONE DELL'ATTIVITÀ DEI CATALIZZATORI MAGNETICI.....	6
2.2 SVILUPPO DI CATALIZZATORI COMPOSITI A BASE DI LEGHE NiCo.....	7
2.2.1 <i>Studio del comportamento di materiali compositi lega metallica/silice pirogenica.</i>	8
2.2.2 <i>Prove di catalizzatori supportati sviluppati presso il DCUF mediante tecniche di precipitazione di precursori.</i>	10
2.3 PROVE DI VALIDAZIONE DELL'IMPIANTO "CATALISI FREDDA" MEDIANTE VALUTAZIONI SUL PROCESSO DI REFORMING DEL METANO.	16
3 CONCLUSIONI	19
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	20

Sommario

L'attività svolta ha perseguito lo studio delle potenzialità dell'utilizzo di materiali magnetici a base di cobalto e nichel in processi chimici catalitici operanti a elevata temperatura ($T > 750^{\circ}\text{C}$) alimentati mediante induzione magnetica. Le reazioni di reforming del metano, sia con CO_2 che con acqua, sono state selezionate come reazione di test sulla quale operare misure sperimentali di attività funzionale. Le leghe di polvere con composizione $\text{Ni}_{60}\text{Co}_{40}$, sintetizzate mediante *arc melting*, comminutate in polveri e compattate in dischi, hanno mostrato nel medesimo tempo un'adeguata efficienza di riscaldamento quando immerse in un campo magnetico alternato e buone proprietà catalitiche per il processo chimico d'interesse. Le stesse leghe sono state miscelate con silice pirogenica al fine di aumentare la stabilità morfologica del materiale.

E' stato inoltre validato e reso operativo 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 e alcuni test operati su materiali compositi, la cui fase cataliticamente attiva è sempre a base di nichel e cobalto, preparati presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze.

1 Introduzione

Nel corso dell'attività triennale sono stati preparati e caratterizzati diversi catalizzatori a base nichel da poter essere utilizzati nelle reazioni di reforming. La finalità dei materiali investigati è quella di agire oltre che come catalizzatori del processo chimico anche come veicolatori del calore di reazione ad alta temperatura dissipando energia alimentata mediante induzione elettromagnetica [1].

Tra i diversi materiali sottoposti a test funzionale i più promettenti sono state alcune leghe metalliche di composizione Ni₆₀Co₄₀ sviluppate presso i nostri laboratori. Le leghe sono state preparate mediante fusione dei metalli puri in un forno *arc melting* e comminutando, mediante tecniche meccanochimiche, il fuso in polveri nanostrutturate aventi granulometria micrometrica. La reazione di dry-reforming riportata in (1)



è stata utilizzata come processo chimico endotermico ad elevata temperatura per eseguire test funzionali utilizzando i catalizzatori sviluppati sottoforma di polveri compattate.

I valori ottenuti in condizioni sperimentali via via sempre più efficienti man mano che si ottimizzavano la forma e la dimensione dei catalizzatori interagenti con il campo magnetico sono prossimi ai teorici [1, 2].

Una problematica riscontrata a valle di un utilizzo discontinuo e prolungato del catalizzatore (il campione è stato sottoposto a test funzionali in momenti diversi sottoponendolo a numerosi cicli di riscaldamento e raffreddamento) riguarda la stabilità fisica del manufatto [2]. I dischi di catalizzatore, a seguito dei cicli termici, tendono a deformarsi, talvolta con formazione di fessurazioni, facendo presagire un deterioramento del materiale nel tempo. Per limitare questo fenomeno, sono stati sviluppati dei materiali compositi supportando e disperdendo le leghe metalliche su substrato inerte. Il supporto dovrebbe garantire una migliorata stabilità fisica del catalizzatore e inibire il *sintering* del metallo.

Prove funzionali eseguite su miscele di lega/silice pirogenica (materiale selezionato quale supporto) hanno evidenziato una migliore attività funzionale del materiale quando scaldato mediante metodi convenzionali ma, a causa dell'elevato contenuto in silice dei materiali preparati (30% w/w), scarsa abilità a dissipare calore mediante induzione elettromagnetica. Una spiegazione del mancato ottenimento delle temperature di reazione durante i test di riscaldamento mediante induzione risiede nell'inadeguata continuità spaziale della componente metallica del catalizzatore quando miscelato con la silice pirogenica nelle quantità riportate. L'entità delle correnti parassite indotte, principale meccanismo di dissipazione di energia dei campioni, non è sufficiente a sostenere la reazione chimica. Pertanto, nel presente trimestre, è stato intrapreso uno studio sperimentale per superare i limiti riscontrati nelle performance dei materiali compositi, preparando catalizzatori con contenuto di silice pirogenica notevolmente ridotto. Lo scopo dell'attuale sperimentazione è mirato a migliorare la continuità tra le polveri di lega per il raggiungimento delle temperature di processo. E' inoltre proseguita l'attività di caratterizzazione funzionale di catalizzatori supportati lega/ α -allumina preparati presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze [3].

Parallelamente all'attività di realizzazione di materiali compositi il trimestre aggiuntivo ha permesso la validazione dell'impianto scala banco allestito per la reazione di reforming del metano con acqua.



L'impianto realizzato è descritto in [2]. Nel paragrafo 2 sono riportate misure sperimentali effettuate all'interno del suddetto impianto sui catalizzatori Ni₆₀Co₄₀ preparati in ENEA.

2 Descrizione delle attività svolte e dei risultati

2.1 Set-up strumentale per la determinazione dell'attività dei catalizzatori magnetici

La descrizione dettagliata dell'apparato strumentale e delle procedure utilizzate per la caratterizzazione dei materiali sviluppati è riportata in [1, 2]. Sinteticamente, le prove di reattività dei catalizzatori sintetizzati sono state effettuate utilizzando il sistema di gestione dei gas e il reattore in quarzo di una TPD/TPR (*Temperature Programmed Desorption/Reaction* - Micromeritics-Autochem 2920) in configurazione di letto fisso. Le polveri di catalizzatore, consolidate sotto forma di disco mediante blanda pressatura a freddo, sono adagiate su di un fritto, anch'esso in quarzo. Il riscaldamento convenzionale avviene all'interno del forno in dotazione allo strumento. Per riscaldare i catalizzatori mediante induzione magnetica è stato utilizzato il forno AMBRELL EasyHeat 2.4. 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.

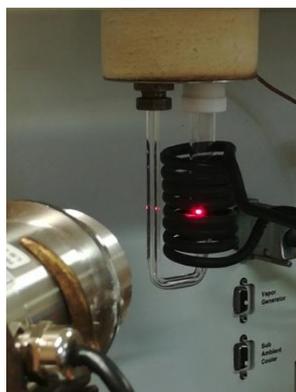


Figura 1. Immagine dell'induttore (diametro= 2.5cm altezza=4.5cm) che circonda il ramo del reattore in quarzo all'interno del quale è inserito il catalizzatore. Un pirometro IR, focalizzato sulla superficie del campione mediante un puntatore laser, permette una stima della temperatura raggiunta dal catalizzatore.

In Figura 1 è ben visibile l'induttore collocato concentricamente intorno al reattore in quarzo all'interno del quale è posto il letto fisso di catalizzatore. Il flusso di gas entra nel reattore dal ramo destro del tubo, dove è visibile anche un componente dello strumento TPR realizzato appositamente in teflon per effettuare le misure di catalisi magnetica. 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 [4]. L'apparato risulta efficiente nella generazione di un campo magnetico fino a 35mT (27.9kA/m), 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 [5]. 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.

La procedura per i test funzionali prevede che inizialmente il letto catalitico sia riscaldato in atmosfera inerte (flusso di argon 50ml/min). Una volta raggiunta la temperatura desiderata (circa 80-90 minuti mediante riscaldamento tradizionale, 4-5 minuti riscaldando mediante induzione) 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 (3-6) tenendo presente la stechiometria della reazione di *dry reforming* (1):

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{F_{CH_4}^{in} - F_{CH_4}^{out}}{F_{CH_4}^{in}} \times 100 \quad (3)$$

dove $F_{CH_4}^{in}$ e $F_{CH_4}^{out}$ sono le portate volumetriche dei gas in entrata ed in uscita dal reattore. In modo analogo è stata calcolata la conversione dell'anidride carbonica.

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{F_{CO_2}^{in} - F_{CO_2}^{out}}{F_{CO_2}^{in}} \times 100 \quad (4)$$

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 (1).

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{F_{H_2}^{out}}{2F_{CH_4}^{in}} \times 100 \quad (5)$$

$$Y_{CO}(\%) = \frac{F_{CO}^{out}}{F_{CH_4}^{in} + F_{CO_2}^{in}} \times 100 \quad (6)$$

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

La composizione della miscela in uscita è condizionata dalla presenza delle reazioni competitive (7-9) il cui contributo è funzione delle condizioni di reazione.



2.2 Sviluppo di catalizzatori compositi a base di leghe 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 [6] alle temperature di processo. La composizione della lega $Ni_{60}Co_{40}$ preparata presso i nostri laboratori nella precedente annualità è stata selezionata sulla base del diagramma di stato [7] per avere una $T_c \sim 800^\circ\text{C}$. La caratterizzazione chimico-fisica e funzionale della lega con questa composizione è riportata in [8] e [9].

Brevemente, la lega è stata sintetizzata utilizzando granuli di cobalto (Carlo Erba) e filo di nichel (Sigma Aldrich) 99.99%. Le due componenti metalliche vengono fuse mediante *arc melting* all'interno di un forno MAM1 Buheler GmbH. La lega viene successivamente polverizzata all'interno di un mulino ad anelli. La polvere ottenuta è compattata (3.8 ton/cm^2) in forma di disco e 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 più grandi, di diametro 15 mm, sono stati preparati per il loro utilizzo nel reattore scala banco.

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. La silice pirogenica consiste in nanoparticelle di silice idrofilica a elevata area superficiale (400 m²/g), Wacker –Chemie AG.

2.2.1 Studio del comportamento di materiali compositi lega metallica/silice pirogenica.

I catalizzatori in forma composita sono costituiti da polveri di lega metallica “intrappolata” all'interno di un reticolato Si-O-Si formatosi per eliminazione di acqua (blando trattamento termico in fase di preparativa) da silice idrofilica. Nel corso del presente trimestre sono stati preparati materiali compositi con contenuto di silice pirogenica notevolmente ridotto con lo scopo di garantire continuità tra le polveri di lega e raggiungere le temperature di processo. Le pasticche di catalizzatore composito sono sottoposte a trattamento termico in atmosfera di Ar-H₂ (3%) prima del loro utilizzo al fine di favorire la reticolazione della silice pirogenica e la riduzione della superficie della lega metallica eventualmente ossidata.

In Figura 2 è riportata la conversione del metano nella reazione di *dry reforming* catalizzata da un materiale in cui la componente disperdente (silice pirogenica) costituisce il 3.3% in peso della miscela. L'aver ridotto notevolmente la quantità d'inerte nel materiale composito ha sortito l'effetto desiderato, ossia la continuità spaziale della lega metallica è garantita e il catalizzatore interagisce in modo appropriato con il campo magnetico dissipando energia sufficiente a scaldare il materiale alle temperature di processo come riportato nella seguente tabella.

Tabella 1. Parametri di processo per la reazione di *dry reforming* alimentata mediante induzione

Corrente fornita all'induttore (A)	Potenza dissipata (W)	Campo magnetico	Temperatura (°C)
		H (kA/m)	
90	170	16.03	795
95	190	16.9	820
97	200	17.3	845
105	225	18.7	910
110	245	19.6	950

Le temperature sono misurate sulla superficie del catalizzatore mediante pirometro durante la reazione chimica. Il materiale composito è chimicamente attivo quando scaldato mediante induzione, com'è possibile notare dagli elevati valori di conversione del metano misurati in funzione della potenza applicata.

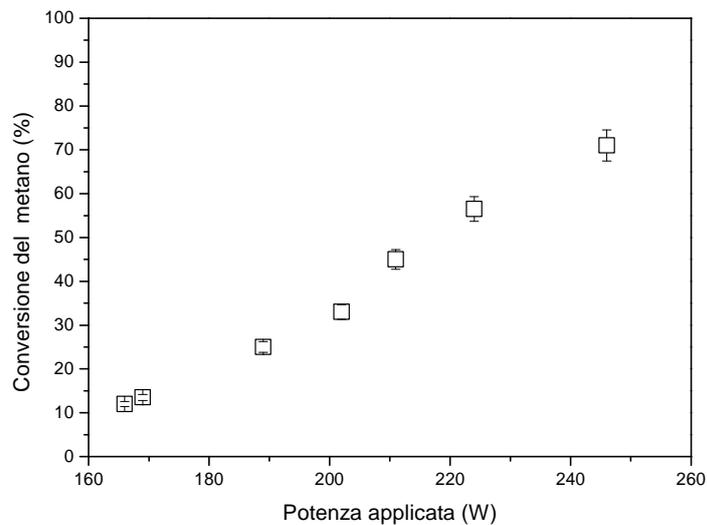


Figura 2. Conversione del metano nella reazione di *dry reforming* misurata in funzione della potenza applicata all'induttore. Il campione è un materiale composito lega metallica/silice pirogenica la cui parte inerte pesa per circa il 3%. La massima temperatura misurata è di 950°C. GHSV = $1.3 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$.

I valori di conversione misurati a parità di potenza applicata e GHSV sono inferiori a quelli osservati per la lega metallica non supportata probabilmente a causa di una capacità di dissipazione dell'energia leggermente inferiore del materiale composito. Per quantificare questo fenomeno sono in corso misure di SAR (*specific absorption rate*).

Il campione è stato sottoposto a esperimenti prolungati per verificarne una migliorata stabilità nel tempo rispetto alla lega tal quale. L'attività catalitica del campione cresce leggermente nel tempo come osservabile in Figura 3. Ciò è il risultato di una variazione di temperatura che sale da 895°C a 905°C nell'arco dell'esperimento. La permanenza prolungata del campione a temperatura elevata ne modifica le proprietà di dissipazione cosicché a parità di potenza la temperatura cresce nel tempo. Al termine della prova il campione non appare aver subito variazioni di rilievo.

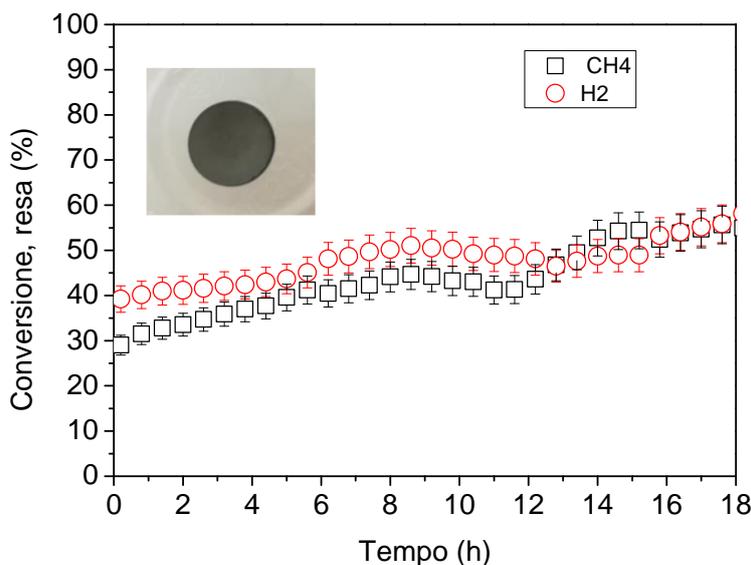


Figura 3. Valori di conversione del metano e resa in idrogeno misurati per un campione composito Ni₆₀Co₄₀/silice pirogenica utilizzando una potenza di 210W, T~900°C, GHSV= 1.3*10⁵. Nell’inserito è presente un’immagine del catalizzatore al termine dell’esperimento.

2.2.2 Prove di catalizzatori supportati sviluppati presso il DCUF mediante tecniche di precipitazione di precursori.

Nel corso del presente trimestre sono state portate a termine caratterizzazioni funzionali dei campioni preparati presso il Dipartimento di Chimica dell’Università di Firenze, partner universitario per quanto concerne l’attività sulla catalisi magnetica nel corso del triennio 2015-2017.

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 [3]. I campioni sono stati preparati impregnando con sali precursori di Ni e Co i substrati di α-allumina. 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 particolare riportiamo l’attività svolta su due campioni qui di seguito denominati F11 e F12 entrambi caricati con Ni e Co in rapporto 60:40 a partire da una soluzione di formiati.

Sui campioni sono stati eseguiti i trattamenti termici necessari alla decomposizione dei sali precursori e/o alla riduzione dei metalli. I campioni discussi qui di seguito sono riportati nella seguente tabella:

Tabella 2. Trattamenti termici eseguiti sui set di campioni analizzati

Nome	Impregnante	Trattamento termico	Riduzione in Ar
F11	Formiato di Ni e Co	350°C in Ar	-
F12	Formiato di Ni e Co	550°C in aria	850°C

Il campione F11 è stato trattato termicamente in argon alla temperatura di 350°C per un tempo sufficiente a portare a termine la decomposizione dei formiati. Il gas prodotto dalla decomposizione del sale è esso stesso in grado di ridurre gli ioni metallici a metallo com’è possibile vedere nello spettro di diffrazione riportato in

Figura 4. Nel grafico è evidente come le sole fasi presenti siano il supporto di allumina (nella sua fase alfa, stabile a elevate temperature), il nichel e il cobalto metallici. La vicinanza e la forma dei picchi assegnati al nichel e al cobalto non rendono possibile stabilire con certezza se siamo in presenza di un'unica fase (lega) o dei due metalli separati (catalizzatore bimetallico). L'eventuale formazione di carbonio amorfo, possibile prodotto della decomposizione dei formiati è stata scongiurata da un'analisi CHNS che non ne ha rilevato la presenza.

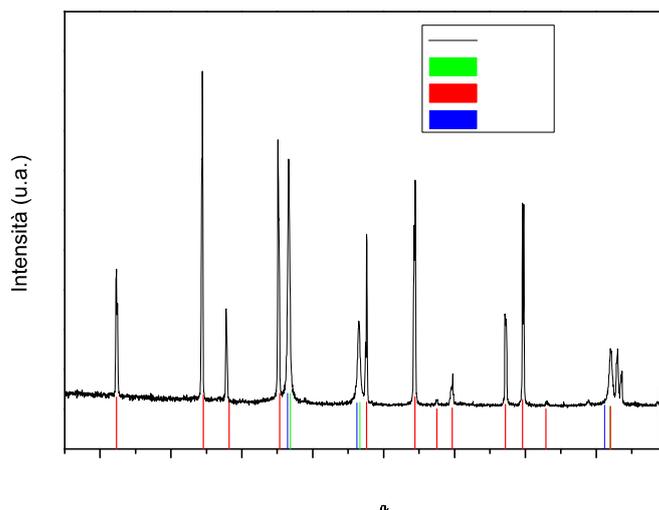


Figura 4. Spettro di diffrazione eseguito su un campione di allumina impregnata con formiati di nichel e cobalto dopo trattamento termico a 350°C in Argon. Le fasi assegnate sono: α -Al₂O₃ JCPDS card # 46-1212, Ni JCPDS card # 4-650, Co JCPDS card # 15-806.

Le proprietà catalitiche del catalizzatore così preparato sono state testate nella reazione di *dry reforming* mediante riscaldamento tradizionale. Il catalizzatore è stato scaldato in gas inerte alla temperatura di 850°C e a seguire è stato inviato un flusso equimolare di metano e anidride carbonica (GHSV=1200h⁻¹).

In Figura 5 sono riportate le conversioni del metano e dell'anidride carbonica e le rese in idrogeno e CO. E' evidente come il campione sia scarsamente attivo e che la sua attività cresce nel tempo. I dati ottenuti mostrano una condizione ben lontana dall'equilibrio: le conversioni del metano e della CO₂ sono basse, raggiungendo valori massimi rispettivamente del 24% per il CH₄ e 38% per la CO₂. Risultato analogo è riscontrabile per quanto riguarda le rese, con la resa in CO nettamente superiore a quella in H₂.

La maggiore produzione di CO rispetto a H₂, e la corrispondente maggiore conversione della CO₂ rispetto a quella del CH₄, è dovuta alla presenza delle reazioni parallele descritte in (7-9). Le principali reazioni che concorrono ad avere un rapporto H₂/CO < 1 sono ben note in letteratura, la Boudouard, il *reverse water gas shift* e la decomposizione del metano (equazioni 7-9 rispettivamente).

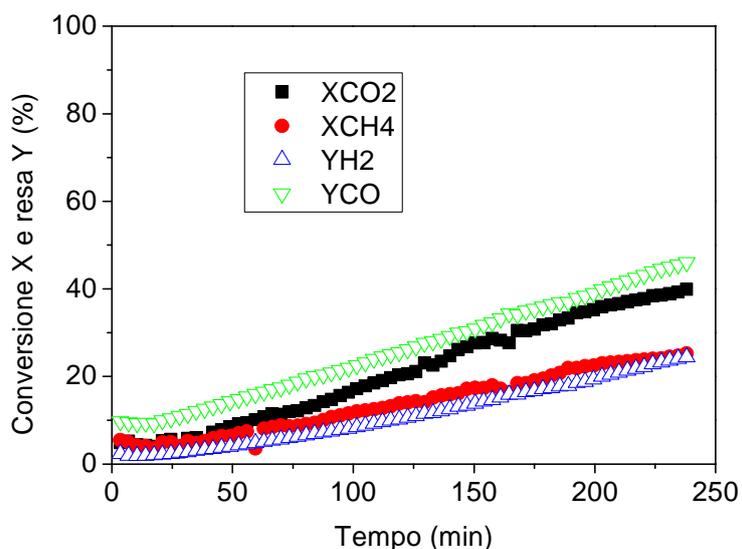


Figura 5. Campione F11: conversione di metano e anidride carbonica, resa in idrogeno e monossido di carbonio per la reazione di *dry reforming* catalizzata dal campione F11 a 850°C in forno. GHSV = 2500h⁻¹.

L'andamento delle conversioni in continua crescita è indice di una variazione delle proprietà chimico-fisiche del materiale e conseguentemente delle sue proprietà catalitiche. I bilanci di materia sono sostanzialmente tutti prossimi al 100%.

L'analisi di diffrazione eseguita sul campione in seguito al test funzionale è riportata nella seguente Figura 6.

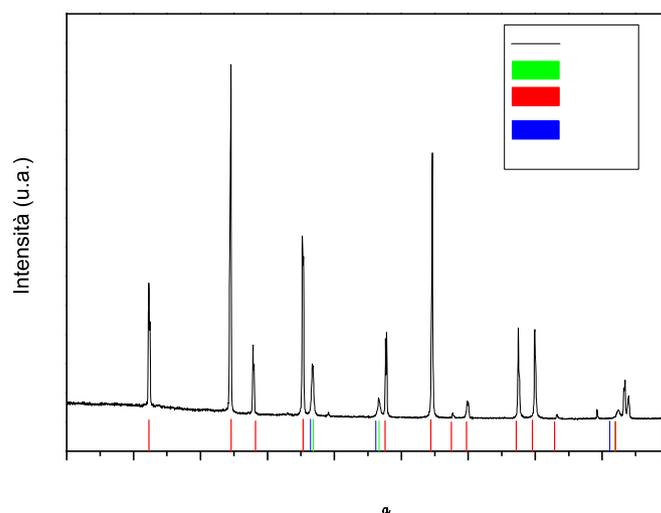


Figura 6. Spettro di diffrazione eseguito su un campione F11 dopo la reazione di *dry-reforming* a 850°C. Le fasi assegnate sono: α-Al₂O₃ card # 46-1212, Ni card # 4-650, Co card # 15-806

Come nello spettro precedente sono ben visibili i picchi assegnabili al substrato di α -allumina e ai metalli. A differenza del diffrattogramma di Figura 4 i picchi sono più stretti a causa della permanenza a 850°C. Non è visibile carbone.

La scarsa attività catalitica del campione coniugata all'incapacità di dissipare calore mediante induzione elettromagnetica ci ha spinti a non approfondire la variazione delle proprietà chimico-fisiche e funzionali responsabile del processo di attivazione riscontrato sperimentalmente.

Il campione F12 proviene dallo stesso batch di F11, ha quindi subito il medesimo processo di impregnazione, ma ci è pervenuto calcinato. I formiati sono stati decomposti a seguito di un trattamento termico in aria (1h a 550°C) presso il DCUF. L'analisi XRD mostra che il campione è costituito da ossido di nichel NiO, l'ossido misto NiCo₂O₄ (cobaltite di nichel) e allumina.

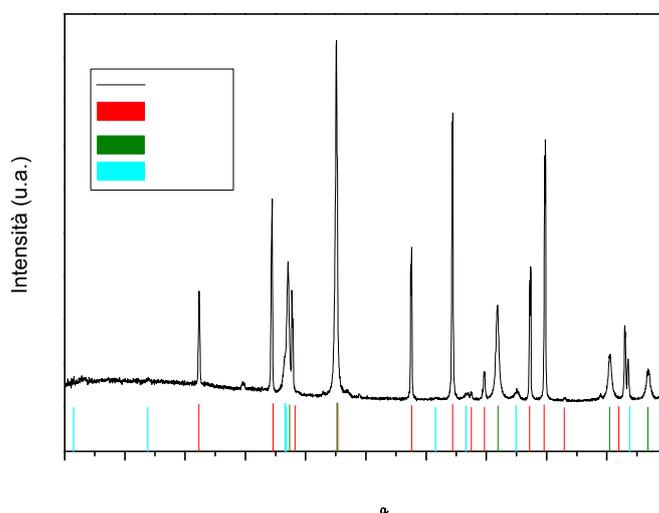


Figura 7. Spettro di diffrazione eseguito sul campione F12 Le fasi assegnate sono: α -Al₂O₃ card # 46-1212, NiO card # 47-1049, NiCo₂O₄ card # 20-781.

Il campione è stato sottoposto a un processo di riduzione in Ar-H₂ (3%) in rampa fino a 850°C. L'assorbimento d'idrogeno durante il processo di riduzione è visibile in Figura 8. Il processo di riduzione ha la sua massima velocità poco prima dei 400°C (massimo del picco di riduzione) a indicazione che l'interazione fra il metallo ed il substrato non è forte. Infatti, la temperatura di riduzione osservata è paragonabile a quella del metallo in assenza di supporto. Al fine di stabilizzare il legame fra metallo e substrato, e ottenere quindi un'attività catalitica riproducibile e stabile fin dalla prima interazione con i gas reattivi, il trattamento termico è stato prolungato fino alla temperatura selezionata per la reazione di *dry reforming* (850°C).

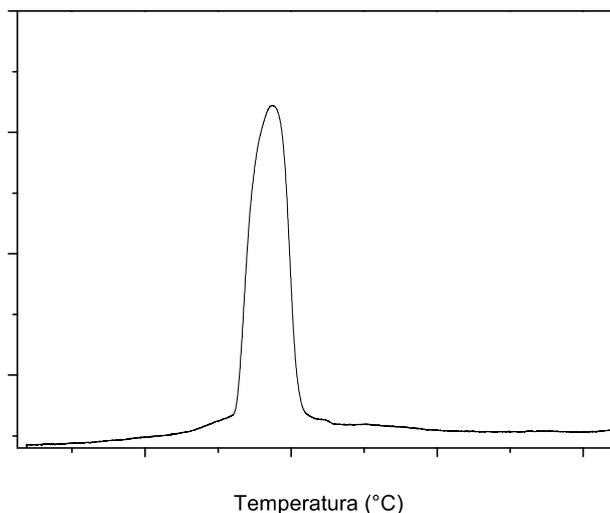


Figura 8. Assorbimento d'idrogeno in funzione della temperatura da parte del campione F12. Durante il trattamento termico in Ar-H₂ (3%) gli ossidi di nichel e cobalto sono ridotti allo stato metallico. La temperatura aumenta con velocità 10°C/min.

L'analisi XRD eseguita sul campione e riportata in Figura 9 mostra che effettivamente tutto l'ossido è stato ridotto a metallo.

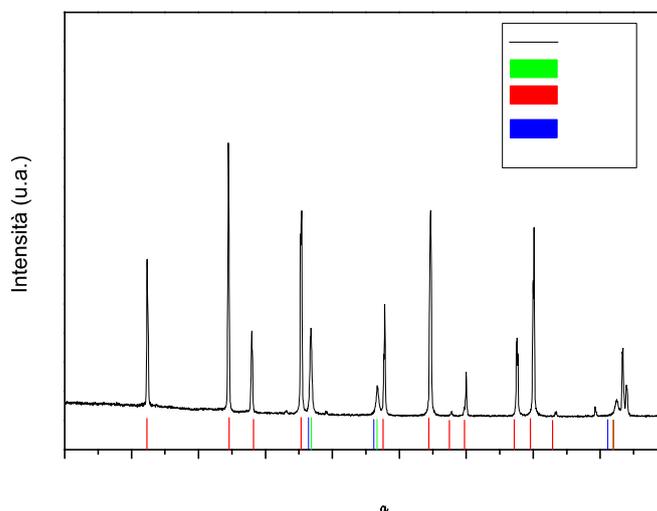


Figura 9. Spettro di diffrazione del campione F12 dopo riduzione in Ar-H₂ (3%). Fasi assegnate: α -Al₂O₃ card # 46-1212, Ni card # 4-650, Co card # 15-806.

In Figura 10 è riportata la prova funzionale eseguita sul catalizzatore. E' possibile osservare che anche in questo caso la conversione dei reagenti e la resa dei prodotti crescono all'aumentare del tempo di prova, un'indicazione che il tempo di trattamento termico precedente la prova funzionale probabilmente non è stato sufficiente a stabilizzarne l'attività. E' osservabile come sia le conversioni sia le rese di reazione sono ancora in crescita dopo dodici ore di test funzionale. Le discontinuità osservabili in figura sono dovute

all'esecuzione dell'esperimento in momenti successivi. Ogni volta che il campione viene raffreddato e nuovamente riscaldato i valori di conversione sono leggermente inferiori a quelli osservati al termine della misura precedente.

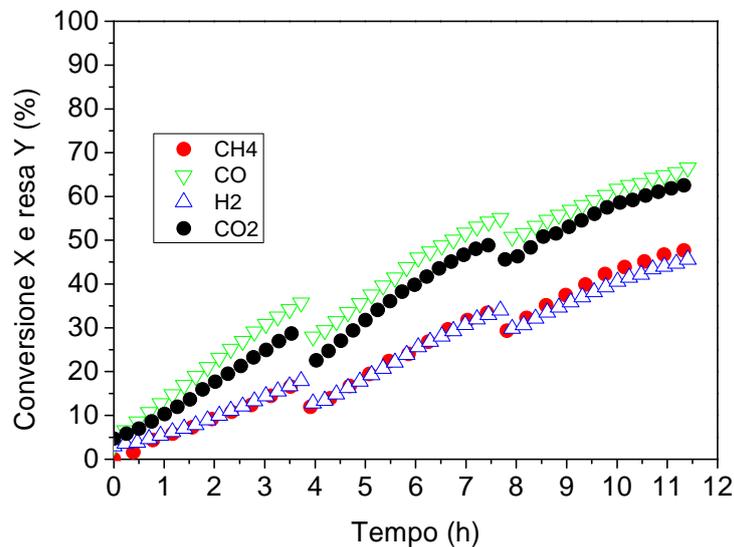


Figura 10. Campione F12: conversione di metano e anidride carbonica, resa in idrogeno e monossido di carbonio per la reazione di *dry reforming* a 850°C. Riscaldamento convenzionale. GHSV=2500h⁻¹.

La prova è stata ripetuta a temperatura superiore e i risultati sono riportati nella Figura 11. A 900°C l'attività del campione è superiore, come aspettato, a quella misurata a 850°C e raggiunge velocemente un valore stabile. La differenza osservabile tra i valori di conversione di metano e anidride carbonica e le rese in idrogeno e monossido di carbonio è indice della presenza delle reazioni parallele (7-9).

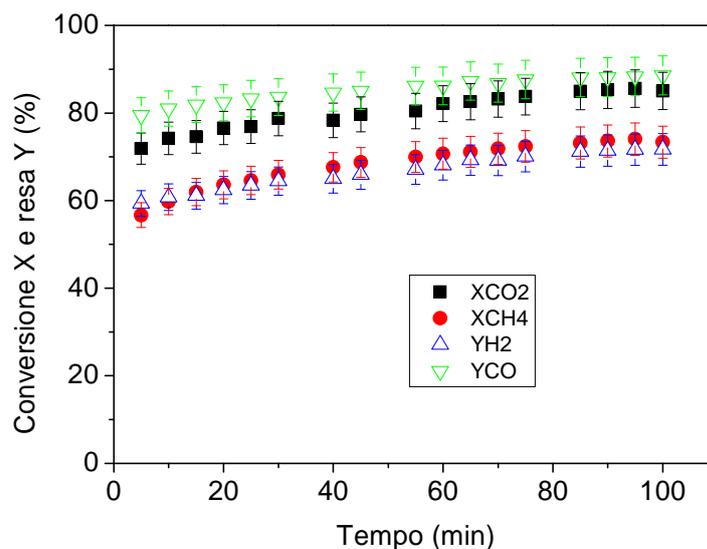


Figura 11. Conversione di metano e anidride carbonica, resa in idrogeno e monossido di carbonio per la reazione di *dry reforming* a 900°C. Riscaldamento convenzionale. GHSV=2500h⁻¹.

I campioni di lega supportata su allumina hanno mostrato valori di attività sufficienti a poter immaginare un loro impiego nella catalisi. Sono pertanto sottoposti a riscaldamento mediante induzione magnetica. I risultati da questo punto di vista sono stati totalmente insoddisfacenti, non essendo possibile misurare temperature superiori a 200°C. L'ipotesi più probabile è che sia il caricamento di lega che la sua morfologia non siano adeguate a una dissipazione efficiente. L'analisi delle proprietà magnetiche del composito, che potrebbero fornire informazioni sulla mancata abilità del materiale a dissipare energia mediante induzione magnetica, sono in programma presso il DCUF.

2.3 Prove di validazione dell'impianto "catalisi fredda" mediante valutazioni sul processo di reforming del metano.

Nel corso della precedente annualità è stato allestito un impianto scala banco per effettuare prove funzionali dei catalizzatori sviluppati per una reazione di *reforming* del metano con acqua (6) alimentati mediante induzione magnetica. Lo schema dell'impianto è riportato in [5]. Per chiarezza è riportata una foto del reattore in quarzo all'interno del quale è posizionato, su di un fritto in quarzo, il catalizzatore ($\text{Ni}_{60}\text{Co}_{40}$) ed una foto del reattore inserito all'interno dell'induttore.



Figura 12. (a) Disco di lega metallica inserito all'interno del reattore in quarzo. (b) il catalizzatore, non visibile, è posto al centro dell'induttore. Le flange del reattore in quarzo sono costruite in kevlar per evitare interazioni con il campo magnetico. Il reattore è confinato all'interno di una scatola di pvc provvista di riscaldamento ad aria (circa 90°C) affinché non si abbia condensa dell'acqua.

A seguito dei consueti test di funzionamento e validazione dell'impianto sono state eseguite delle misure di reforming del metano utilizzando la lega metallica sviluppata nelle precedenti annualità e testata in TPD per la reazione di *dry reforming*. La lega compattata in dischi dal diametro di 15mm e spessore 1.5mm scalda mediante induzione in modo più efficiente rispetto ai dischi di diametro inferiore utilizzati in precedenza. Le dimensioni maggiori permettono un migliore accoppiamento con il campo magnetico generato e i valori di temperatura di processo si ottengono a potenze applicate minori.

La procedura sperimentale consiste, come nel caso del *dry-reforming*, nel riscaldare il catalizzatore in argon fino alla temperatura desiderata e successivamente inviare la miscela reattiva. La potenza dell'induttore è quindi rimodulata per supplire all'aumentato carico termico (calore di reazione e aumentata capacità termica dei gas in ingresso). Le misure sono state eseguite mantenendo costante la velocità dei gas ($\text{GHSV}=5.2 \cdot 10^4 \text{h}^{-1}$) e il rapporto $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$ 1:2.

In Tabella 3 riportiamo le condizioni operative del reattore e la temperatura misurata dal pirometro sulla superficie del campione durante la reazione di reforming.

Tabella 3. Parametri di processo per la reazione di reforming del metano con acqua alimentata mediante induzione magnetica.

Potenza erogata (W)	Campo magnetico (kA/m)	Temperatura (°C)
83	10.7	785
106	11.6	815
117	12.5	850
139	13.3	890
150	14.0	920

In Figura 13 è riportata la composizione molare (percentuale) della miscela di gas in uscita. Ogni variazione di composizione è il risultato dell'innalzamento della potenza erogata secondo i valori riportati in Tabella 3.

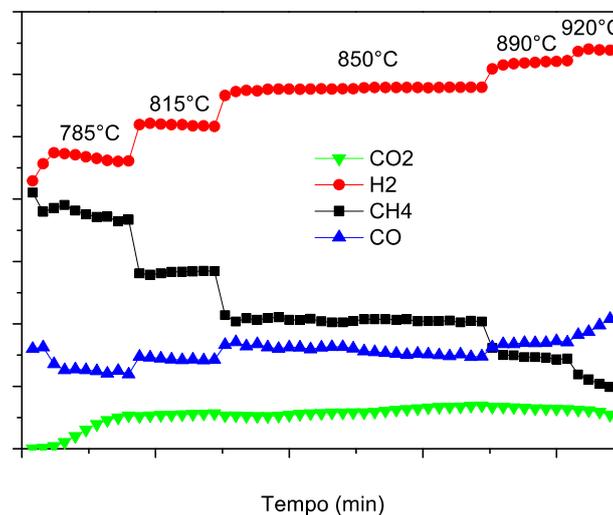


Figura 13. Composizione molare della miscela dei gas in uscita dal reattore. A ogni variazione a scalino corrisponde un innalzamento della potenza applicata (e della temperatura). Nel calcolo non si tiene conto dell'acqua, che viene condensata, e dell'azoto che agisce esclusivamente quale gas di trasporto.

La quantità di metano in uscita dal reattore diminuisce considerevolmente all'aumentare della temperatura misurata sul campione e conseguentemente aumenta la quantità d'idrogeno presente in miscela. Idrogeno e CO non sono nel rapporto stechiometrico indicato nella reazione di *reforming* (6) com'è da attendersi vista la presenza di anidride carbonica. Quest'ultima è conseguenza della reazione di Boudouard e/o della reazione di *water gas shift*. Il peso di queste reazioni parallele è funzione della temperatura e della concentrazione di acqua inviata al reattore.

In Figura 14 è riportato il valore di conversione del metano, calcolato secondo l'equazione (2) in funzione della potenza erogata sull'induttore.

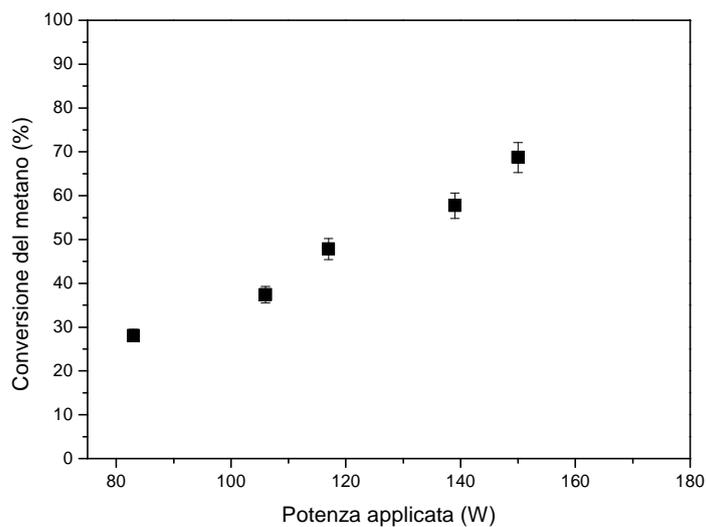


Figura 14. Conversione del metano in funzione della potenza applicata all'induttore. GHSV = $5.2 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$. $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:2$.

Il valore di conversione cresce, come atteso, all'aumentare della temperatura di esercizio indotta sul catalizzatore (Tabella 3). Il valore non raggiunge il 100% come da attendersi su base termodinamica per le temperature raggiunte dal campione. Ciò è imputabile ad un tempo di contatto probabilmente troppo breve o ad una interazione dei gas reattivi con il disco non ottimale e suscettibile di miglioramento.

3 Conclusioni

L'attività svolta ha evidenziato come sia possibile alimentare alcuni 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 sia nella reazione di reforming del metano sia con CO₂ (*dry*) che con acqua (*wet*), raggiungendo valori di conversione del metano elevati e temperature di esercizio adeguate.

La realizzazione di materiali compositi lega metallica/silice pirogenica in grado di dissipare energia mediante induzione elettromagnetica ed in grado di raggiungere le temperature di processo apre la via alla possibilità di andare oltre il "*proof of concept*" di tale tecnologia permettendo di realizzare catalizzatori magnetici stabili utilizzabili in processi chimici industriali attivabili *on-demand*.

Come già osservato, 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, l'ingegnerizzazione della forma del materiale e del suo caricamento nel reattore scala banco in modo da sfruttare al meglio il campo magnetico applicato.

4 Riferimenti bibliografici

- ¹ 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
- ² 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. Report RdS/PAR2017/009
- ³ R. Sessoli, M. Petrecca, M. Albino, C. Innocenti, G. Varvaro, A. Capobianchi, D. Peddis, C. Sangregorio. Studio di nuovi materiali per la catalisi magnetica a induzione Report RdS/PAR2017/010
- ⁴ 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
- ⁵ 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. Report RdS/PAR2017/009
- ⁶ 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
- ⁷ 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)
- ⁸ F. Varsano, M. Bellusci, A. Provino, M. Petrecca. NiCo as catalyst for magnetically induced dry reforming of methane, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018, 323 012005
- ⁹ F. Varsano, M. Bellusci, A. La Barbera, M. Petrecca, M. Albino, C. Sangregorio, Dry reforming of methane powered by magnetic induction, Int. J. Hydrogen Ene. *Accepted for publication.*