



Ricerca di Sistema elettrico

# Caratterizzazione e specifiche degli elementi catalitici del reattore prototipale per la produzione di idrogeno mediante conversione termocatalitica del biogas

V. Palma, E. Meloni, S. Renda

## CARATTERIZZAZIONE E SPECIFICHE DEGLI ELEMENTI CATALITICI DEL REATTORE PROTOTIPALE PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO MEDIANTE CONVERSIONE TERMOCATALITICA DEL BIOGAS

V. Palma, E. Meloni, S. Renda

Dicembre 2021

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.2 Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: 3 Power to gas

Linea di attività: 3.57 Produzione degli elementi catalitici per il reattore pilota di conversione termocatalitica del biogas a bassa temperatura

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Luca Turchetti ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Studio e realizzazione di un reattore per la conversione termo catalitica di Biogas"*

Responsabile scientifico ENEA: Luca Turchetti

Responsabile scientifico UNISA: Prof. Vincenzo Palma

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 PREPARAZIONE DEL CATALIZZATORE STRUTTURATO .....	7
2.2 CARATTERIZZAZIONE DEL CATALIZZATORE STRUTTURATO .....	8
2.3 PROVE DI ATTIVITÀ CATALITICA DEL CATALIZZATORE STRUTTURATO .....	11
3 PREPARAZIONE DEL CATALIZZATORE PER IL REATTORE PILOTA.....	16
4 CONCLUSIONI.....	18
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	19
6 BREVE CURRICULUM DEL GRUPPO DI RICERCA .....	20

## Sommario

La presente relazione si riferisce alle attività svolte nel periodo 01/01/2021 – 31/12/2021 ed inserite nel WP3 – LA 3.57 “Produzione degli elementi catalitici per il reattore pilota di conversione termocatalitica del biogas a bassa temperatura”.

L’attività ha riguardato la produzione degli elementi catalitici da installare nel reattore prototipale per la produzione di idrogeno mediante conversione termocatalitica del biogas. Tali elementi catalitici sono stati realizzati utilizzando le specie attive selezionate attraverso lo screening condotto nella precedente annualità (LA 3.50). La geometria degli elementi e la tipologia del carrier catalitico sono conformi a quanto definito nel progetto definitivo del reattore elaborato nell’ambito della LA 3.47.

Dapprima, come riportato alla fine del report RdS\_PTR2020\_218, relativo alle attività svolte nella LA 3.50, è stato preparato un catalizzatore a base di nickel con un supporto a base di  $\text{CeO}_2$  depositata su  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , al fine di combinare le proprietà di elevata area superficiale dell’allumina e la basicità della ceria, depositate su un monolite in carburo di silicio (SiC). I catalizzatori preparati sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche, tra cui XRF, porosimetria a penetrazione di mercurio, misura dell’area superficiale tramite metodo BET, analisi SEM e SEM-EDX. Tali catalizzatori sono stati testati nella reazione di conversione del biogas.

Quindi, le specie attive sono state depositate su carrier costituiti da schiume in Ni-Fe appositamente sagomate per essere alloggiare nel reattore progettato da ENEA. Le schiume preparate sono state inviate ad ENEA per le prove di attività catalitica.

## 1 Introduzione

Il cambiamento climatico è una delle problematiche principali affrontata al giorno d'oggi. Il crescente interesse verso energie pulite, che riducono o evitano del tutto l'emissione di gas serra, ha gradualmente spostato l'interesse verso la ricerca di fonti di energia rinnovabili. Oltre alle fonti di energia più comunemente note, quali ad esempio eolico e solare, negli ultimi anni si è introdotto il biogas [1].

Il biogas è una miscela di gas prodotta tramite digestione anaerobica di biomasse, quali ad esempio residui di legno di origine agricola, colture, bestiame e letame. La composizione del biogas ( $\text{CH}_4$ : ~25%–75%,  $\text{CO}_2$ : ~7%–60%) [2] è influenzata dal tipo di fonte di rifiuti utilizzata. Vista la notevole percentuale di combustibile contenuta nella miscela, il biogas può essere utilizzato come combustibile o come materia prima per la produzione di prodotti chimici, idrogeno e/o gas di sintesi. Per questi motivi, esso può essere considerato una preziosa energia rinnovabile e anche un vettore energetico secondario.

Il grande quantitativo di metano presente rende il biogas una fonte di particolare interesse perché:

- le biomasse lasciate a fermentare nel luogo di origine rilascerebbero un contenuto notevole di metano in aria: questo non è preferibile in quanto il gas metano è altamente inquinante, anche più inquinante dell'anidride carbonica;
- il biogas rappresenta, di fatto, una fonte di metano a costo zero; quindi, è conveniente dal punto di vista economico, e contestualmente ne evita l'estrazione; quindi, ha un impatto ambientale notevolmente inferiore.

Il metano viene convenzionalmente usato nel processo di steam reforming per ottenere idrogeno. La reazione di steam reforming del metano (Equazione 1) è seguita da quella di water-gas shift (WGS, Equazione 2) [3], che permette la conversione del CO formato in ulteriore idrogeno.

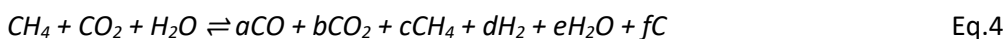


Oltre a queste due reazioni è possibile considerare una terza reazione, quella di dry reforming (equazione 3) [4]:



Quest'ultima reazione può avvenire solo dopo la reazione di steam reforming, che produce syngas, e di WGS che dà  $\text{CO}_2$ . Nel caso in cui, però, usiamo il biogas in sostituzione del metano, quello che avviene è leggermente diverso in quanto il biogas già contiene  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . Pertanto, idealmente, è possibile produrre idrogeno a partire dal solo biogas, senza l'aggiunta di acqua al sistema, e tramite la reazione di dry reforming. Da questa, otteniamo un syngas con un rapporto di miscela  $\text{H}_2$ :CO inferiore rispetto a quello dello steam reforming di metano, quindi più svantaggioso nell'ottica della produzione di idrogeno, ma comunque più economico considerata la materia prima. D'altra parte, però ci sono degli svantaggi in quanto la reazione di dry reforming del biogas è più endotermica, quindi i costi aumentano in quanto la reazione necessita di più calore; inoltre, la presenza più rilevante di carbonio nel sistema fa sì che si ha più facilmente la formazione di coke che si deposita sul catalizzatore, disattivandolo.

Quindi, usare direttamente il biogas per la reazione di dry reforming non è molto conveniente. Per risolvere il problema, una possibilità è rappresentata dall'aggiunta di vapore alla miscela reagente, e che rappresenta quindi l'aver una reazione di steam reforming del biogas, secondo l'equilibrio complesso descritto dalla Equazione 4:



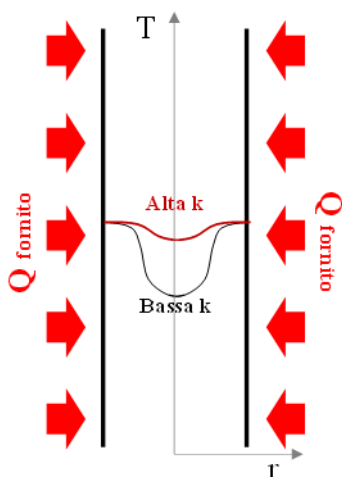
Anche in questo caso, ovviamente, il sistema è comunque complesso, e per ottenere una selettività adeguata della reazione di steam reforming sono necessari dei catalizzatori.

Le due caratteristiche più importanti che deve avere un catalizzatore per steam reforming sono la sua attività

nei confronti della reazione di interesse e la sua resistenza nei confronti della formazione di coke. Inoltre, il catalizzatore deve presentare una grande stabilità termica per mantenere a lungo, nelle condizioni endotermiche delle reazioni, le proprie caratteristiche. Un'altra dote che devono presentare questi catalizzatori è un'alta resistenza all'avvelenamento (ad esempio da solfuri, che sono naturalmente presenti tanto nel biogas quanto nel gas naturale), che è fra le maggiori cause del decadimento dell'attività a livello industriale. Diversi metalli di transizione possono essere usati come catalizzatori nei processi di reforming, ma il nickel è quello più diffuso per ragioni di economicità e perché di comprovata efficacia. Inoltre, vari sono gli ossidi metallici che si utilizzano come supporto ai catalizzatori; tra questi, l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , un materiale poco costoso e con elevata stabilità termica, ha la più larga diffusione. Proprio la stabilità termica ha grande importanza per il funzionamento del sistema, con il supporto del catalizzatore che deve permettere di evitare che la specie attiva si sinterizzi, diminuendo progressivamente l'attività catalitica. Per lo steam reforming di metano si usano anche metalli nobili come Ru, Rh, Pd, Pt [5]. In ogni caso il nickel resta il più diffuso. L'attività del catalizzatore a base di nickel è influenzata dalla superficie specifica. Per tale ragione il supporto ha anche la funzione di aumentare l'area superficiale.

L'influenza del supporto catalitico va ulteriormente sottolineata. Non solo determina la dispersione delle particelle di metallo cataliticamente attivo e la resistenza del catalizzatore al sintering ma influenza anche la reattività e la resistenza al coke, e in alcuni casi può avere attività catalitica esso stesso.

Ad oggi, il mondo scientifico ha selezionato una vasta gamma di formulazioni catalitiche ottimizzate per i vari processi di reforming. Un aspetto di fondamentale importanza è l'intensificazione di processo, ovvero l'ottimizzazione anche energetica dei processi industriali. In tal senso, il reforming ha una forte limitazione, che è data dalla necessità di elevate temperature e dalla limitata efficienza dello scambio termico. Pertanto, la ricerca è volta all'individuazione di catalizzatori aventi elevata attività a bassa temperatura e che permettano di migliorare l'efficienza del trasporto di calore. Quest'ultimo aspetto può essere affrontato con l'impiego di catalizzatori strutturati ad elevata conducibilità termica. Questi, infatti, permettono di trasferire meglio il calore in direzione assiale e radiale. Nel primo caso, questo permette di far fronte alle differenze di temperatura all'interno del letto catalitico legata all'endotermicità della reazione e alle tipiche configurazioni top fired. Nel secondo caso, un supporto ad elevata conducibilità termica permette di appiattare il profilo di temperatura radiale, apportando la necessaria quantità di calore anche nelle zone centrali, più lontane dalle pareti, che rimangono naturalmente più fredde quando si impiegano supporti convenzionali in materiale refrattario (Figura 1).



**Figura 1: Influenza della conducibilità termica sul profilo di temperatura in catalizzatori strutturati**

Tipici catalizzatori strutturati sono costituiti da monoliti in carburo di silicio (SiC) a configurazione flow through o wall flow, oppure schiume metalliche a celle aperte (Figura 2).

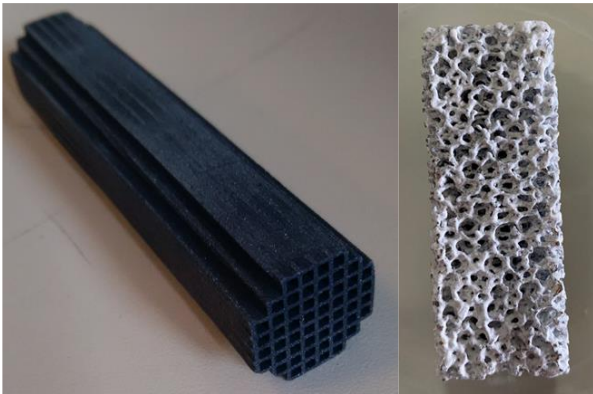


Figura 2: Esempi di catalizzatori strutturati (sx. monolite in SiC a configurazione flow through, dx. schiuma metallica a celle aperte)

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Preparazione del catalizzatore strutturato

Quale esempio di carrier per la preparazione del catalizzatore strutturato è stato scelto un monolite in carburo di silicio (SiC).

La procedura di preparazione del catalizzatore strutturato è stata articolata in tre fasi: (i) deposizione di uno strato di washcoat a base di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sulla superficie del monolite tramite la procedura del dip-coating; (ii) modifica del supporto mediante deposizione di ceria secondo il metodo dell'impregnazione, per ottenere il supporto  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (iii) dispersione della fase attiva sul layer di washcoat mediante impregnazione. In particolare, il carico di washcoat ottenuto è del 20 wt% rispetto al peso del monolite e contiene un 30 wt.% di  $\text{CeO}_2$ , mentre il carico di Ni è del 20 wt% rispetto al washcoat.

- (i) Il dip-coating è una procedura che consiste nell'immergere il carrier strutturato all'interno del washcoat per circa 20 min; a seguire, il washcoat viene fatto colare via dal carrier e l'eccesso -presente prevalentemente nei canali- si separa per centrifugazione (2000 rpm, 3 min). Il campione ottenuto viene fatto essiccare (2 h, 150 °C) e successivamente calcinato (3 h, 600 °C). Questa procedura si ripete più volte finché non si raggiunge il carico di washcoat desiderato.
- (ii) La ceria viene aggiunta mediante il metodo dell'impregnazione ad umido. Innanzitutto, si determina la quantità di soluzione che bagna le porosità del washcoat attraverso una prova in bianco. Successivamente, si determina la molarità della soluzione del sale precursore, nitrato di cerio esaidrato  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , calcolando quanto sale precursore di cerio è necessario per l'impregnazione, e il numero di impregnazioni necessarie a depositare il cerio che si è calcolato. Infine, si prepara una soluzione avente un volume tale da consentire l'immersione del monolite e molarità pari a quella calcolata in precedenza. Nel caso in esame, il cerio è stato depositato attraverso due impregnazioni successive, intervallate da essiccazione (12 h, 150 °C) e calcinazione (3 h, 600 °C). A seguito della deposizione, il catalizzatore è stato nuovamente calcinato, questa volta a 850°C, al fine di ottenere la formazione di un alluminato di cerio, capace di fornire una migliore stabilizzazione del nickel che sarà deposto successivamente.
- (iii) Il nickel è stato depositato secondo il metodo dell'impregnazione a partire da una soluzione di nitrato di nickel esaidrato,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Il procedimento è lo stesso illustrato in precedenza e sono state necessarie 3 impregnazioni.

Nella Figura 3 è possibile osservare una foto del campione preparato ed un ingrandimento di uno dei canali: è evidente la deposizione anche all'interno dei canali.

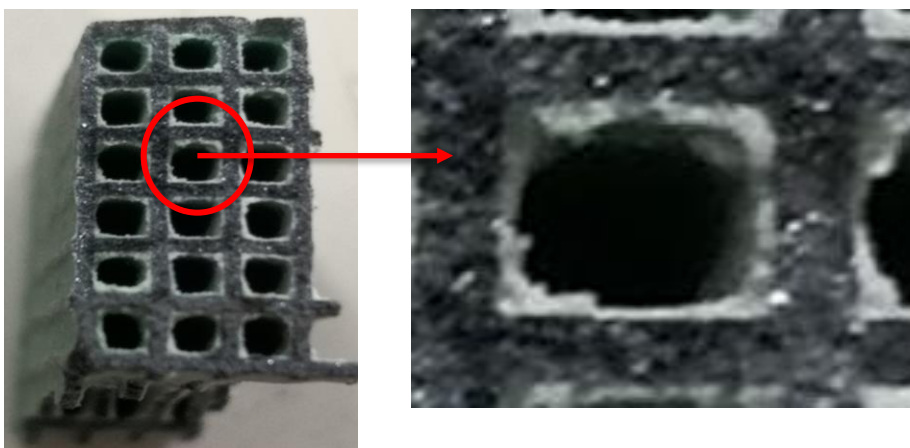


Figura 3: 20Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su monolite in SiC

## 2.2 Caratterizzazione del catalizzatore strutturato

Il catalizzatore strutturato preparato è stato caratterizzato mediante diverse tecniche, tra cui XRF, porosimetria a penetrazione di mercurio, misura dell'area superficiale tramite metodo BET, analisi SEM e SEM-EDX. I risultati delle caratterizzazioni sono di seguito mostrati.

L'analisi di area superficiale con metodo B.E.T. è stata effettuata tramite l'adsorbimento e desorbimento di N<sub>2</sub> a 77 K, che ha restituito un dato di area superficiale del catalizzatore realizzato pari a 19 m<sup>2</sup>/g, rispetto al valore di 0,35 m<sup>2</sup>/g relativo al monolite non catalitico. È evidente, quindi, come la deposizione di washcoat e specie attive abbia un effetto benefico in quanto aumenta l'area superficiale di 2 ordini di grandezza. Di seguito (Figura 4) è anche riportata l'isoterma di adsorbimento-desorbimento che evidenzia un'isteresi sintomo della presenza di mesopori nel campione. In particolare, l'isoterma è di tipo 4 secondo la nomenclatura IUPAC, e l'isteresi è di tipo H4.

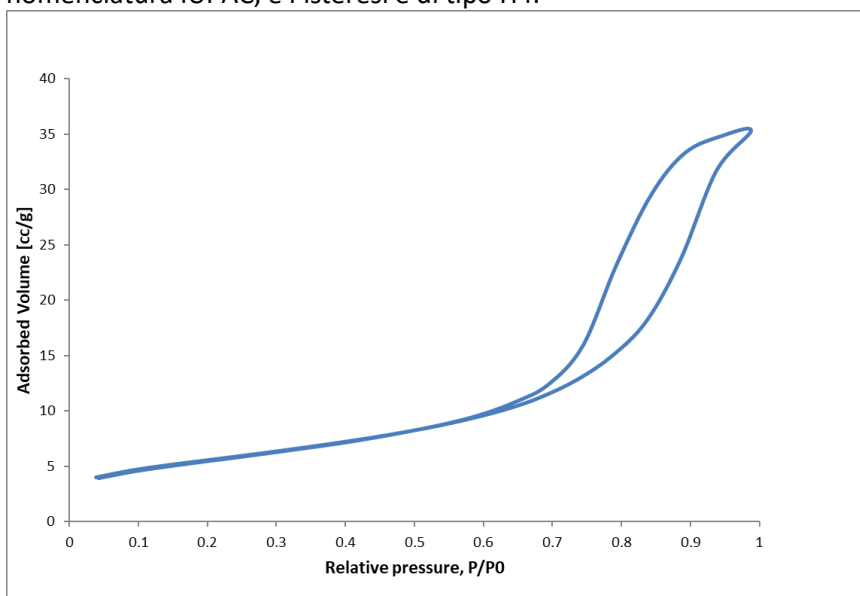


Figura 4 Isoterma di adsorbimento.

La porosimetria a penetrazione di mercurio ha evidenziato come la deposizione delle specie attive comporti la diminuzione del diametro medio dei pori e la formazione di porosità con pori più piccoli (Figura 5).



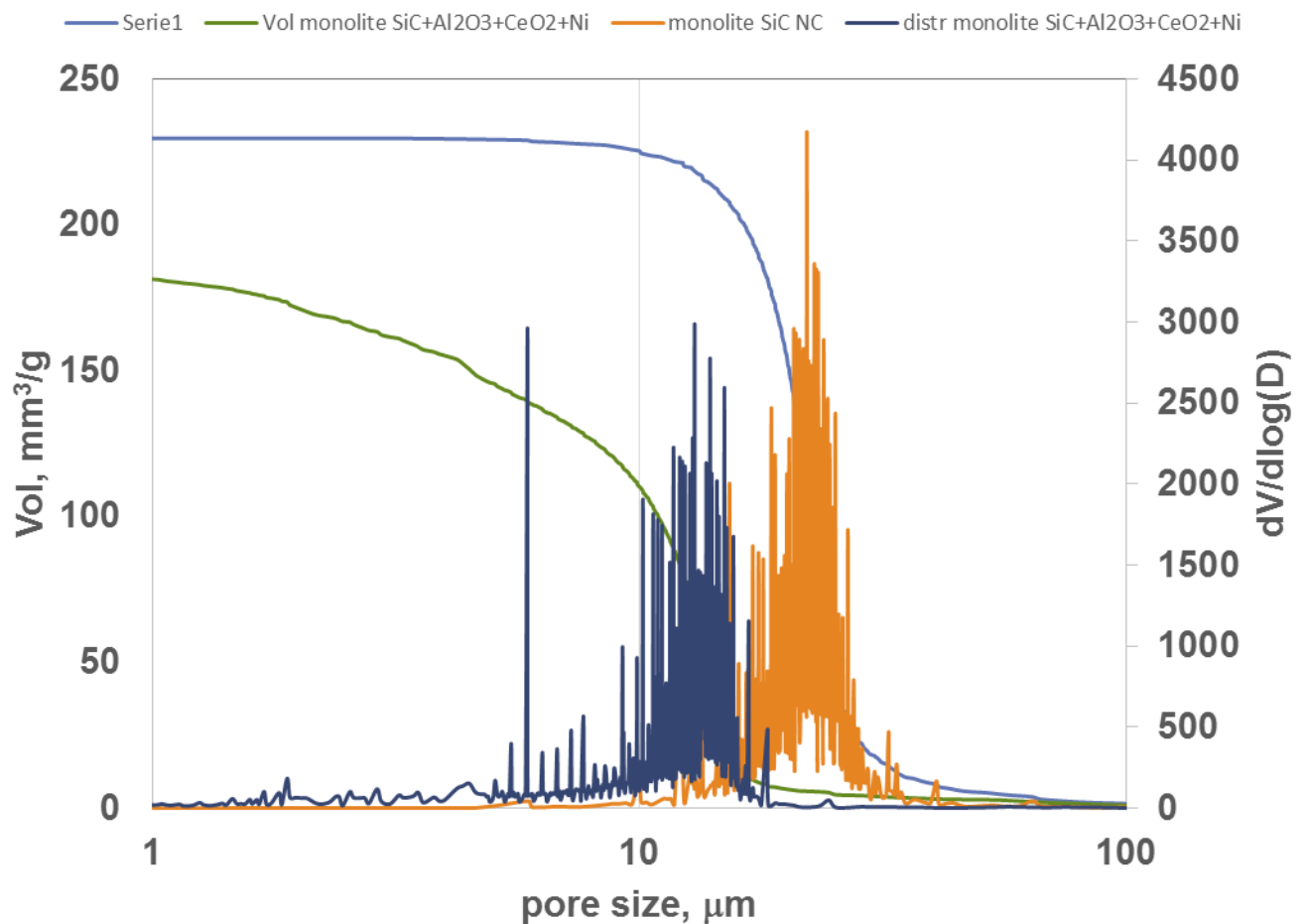


Figura 5 distribuzione porosimetrica.

I campioni realizzati sono stati caratterizzati anche mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) con sonda EDX al fine di rilevare la presenza delle specie attive disperse sulla superficie del coating (Figura 6). Dalla Figura 6, in cui sono riportati lo spettro EDX e la mappatura degli elementi presenti sul campione, è possibile osservare come non solo è confermata la presenza delle specie attive sulla superficie del monolite di SiC, ma anche come esse siano omogeneamente distribuite su tutto il campione.

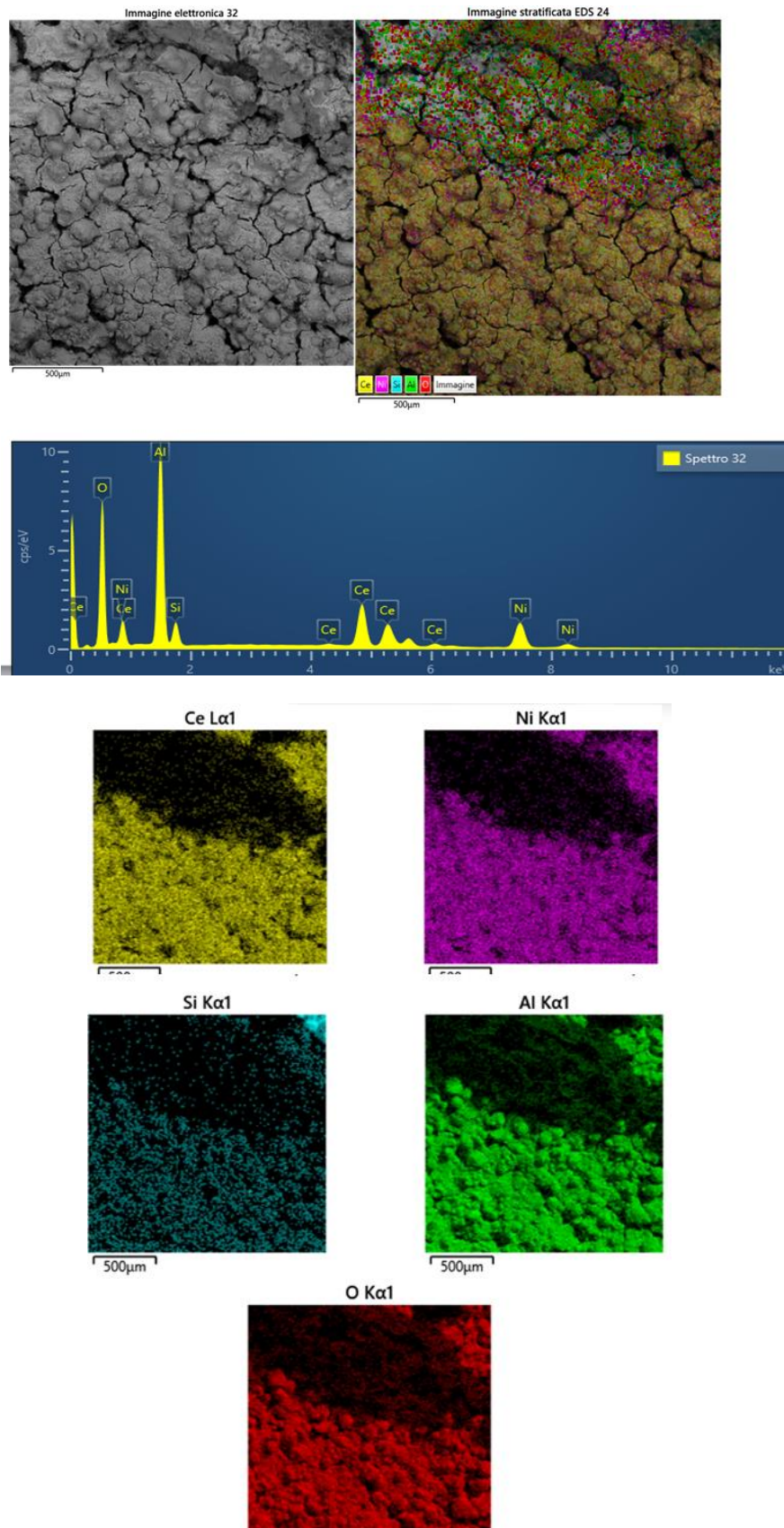


Figura 6 Immagini SEM e SEM-EDX con mappatura degli elementi realizzate sul monolite catalizzato.

Inoltre, il catalizzatore preparato è stato caratterizzato mediante riduzione in programmata di temperatura (TPR). Tale analisi permette di valutare la tendenza alla riducibilità delle specie presenti sulla superficie, fornendo informazioni sulle interazioni metallo/supporto. L'analisi è condotta variando la temperatura da 100 a 800 °C con una rampa di 10 °C/min e mandando al reattore una corrente riducente (5% H<sub>2</sub>/Ar). L'andamento della concentrazione di idrogeno all'uscita del reattore si osserva mediante spettrometro di massa.

Il risultato della TPR è mostrato nella Figura 7. Come si può osservare, l'ossido di nickel si riduce a nickel metallico intorno ai 400 °C, che è una temperatura più bassa rispetto a convenzionali catalizzatori a base di nickel supportati solo su allumina. L'abbassamento della temperatura di riduzione è infatti dovuto al doping di ceria effettuato sul campione. Inoltre, è possibile osservare una parziale riduzione della ceria, presente come spalla sul picco del nickel. L'andamento del profilo di riduzione suggerisce un ottimo ancoraggio delle particelle di nickel al supporto, nonché la formazione di alluminato di cerio, che non permette di osservare il picco di riduzione della ceria in maniera distinta.

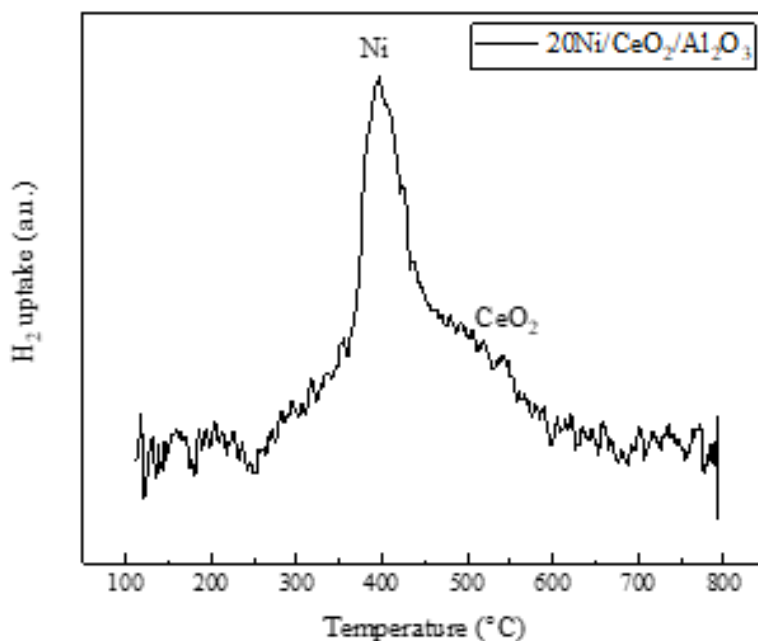


Figura 7: Analisi TPR condotta sul campione 20Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.3 Prove di attività catalitica del catalizzatore strutturato

Le prove sono state eseguite nell'impianto sperimentale mostrato nella Figura 8. Il catalizzatore strutturato è stato caricato all'interno di un reattore tubolare (diametro interno di 17 mm e lunghezza di 400 mm), orizzontalmente collocato all'interno di un forno per il controllo della temperatura. L'analisi dei gas prodotti è stata effettuata su base secca mediante spettrometro di massa, analizzando i frammenti 2, 15, 28, 40, 44 corrispondenti rispettivamente a idrogeno, metano, CO, argon e CO<sub>2</sub>.

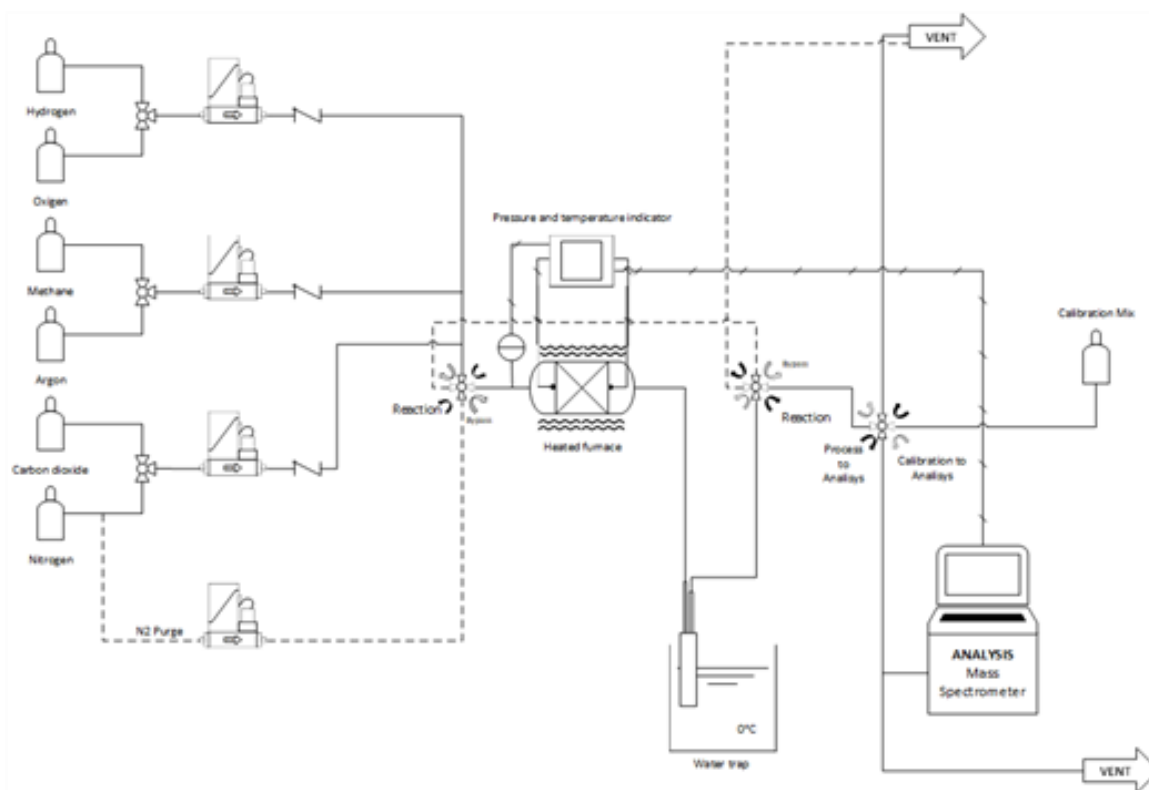


Figura 8: Schema dell’impianto sperimentale usato per le prove

La prova di screening dell’attività in funzione della temperatura è stata condotta utilizzando una velocità spaziale di 7500 h<sup>-1</sup>. La temperatura è stata variata in step di 50 °C, e ciascuno step di isoterma è stato mantenuto in prova per un tempo di almeno 30 min, per verificare la stabilità del catalizzatore anche se su una scala di tempi molto ridotta. Le prove al variare della velocità spaziale sono state ottenute aumentando la portata volumetrica di gas alimentato, alla temperatura costante di 550 °C.

I rapporti di alimentazione impiegati in questo studio sono stati: CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> = 1, H<sub>2</sub>O:CH<sub>4</sub> = 2.5 e Ar:CH<sub>4</sub> = 0.5. L’elaborazione delle prove sperimentali è stata effettuata considerando la risoluzione dell’equilibrio complesso della reazione, già riportato nella Equazione 4. Il sistema di reazione considerato è un sistema parzialmente diluito in cui l’inerte è l’argon ed è presente solo al 10 vol.% nella miscela di alimentazione. Osservando la prova di attività effettuata, una prima valutazione che si può fare è che il catalizzatore sembra mantenere la sua attività costante ad ogni valore di temperatura. La prova è stata condotta a step di circa 50 °C, i valori di composizione utilizzati per i calcoli sono ottenuti attraverso una media dei valori delle concentrazioni lette in ogni condizione; si evidenziano 5 punti caratteristici, a cui corrispondono 5 temperature e 5 composizioni medie (Tabella 1).

Tabella 1: Valori medi della composizione dei prodotti in uscita dal reattore

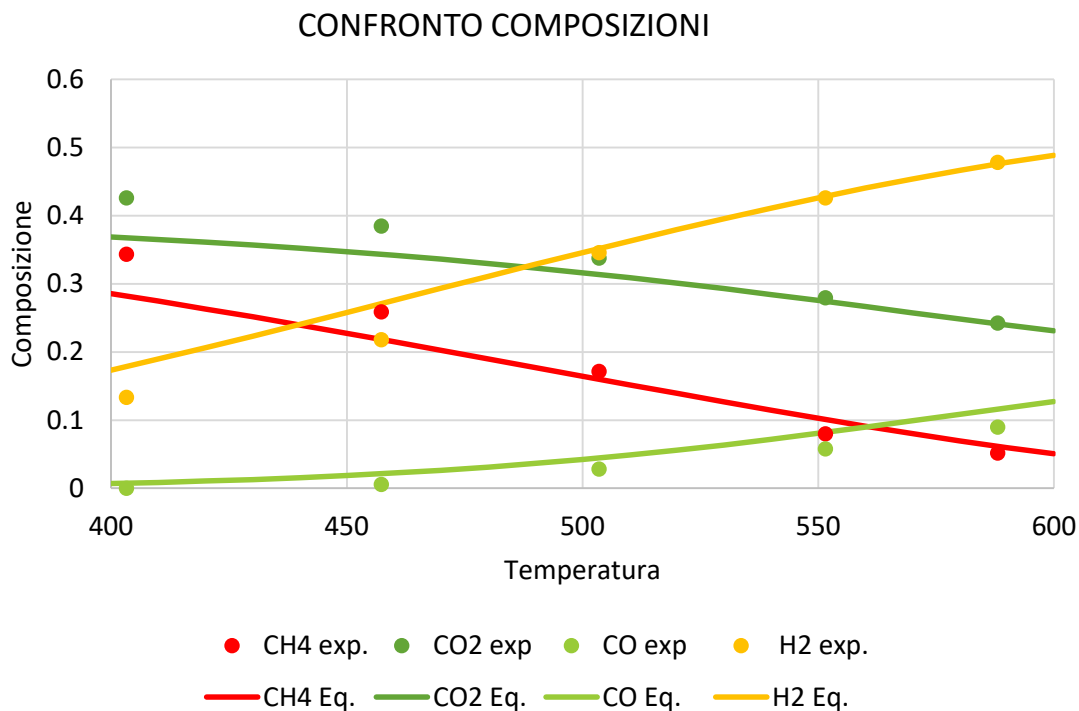
T media (°C)	Media H <sub>2</sub> (vol. %)	Media CH <sub>4</sub> (vol. %)	Media CO (vol. %)	Media Ar (vol. %)	Media CO <sub>2</sub> (vol. %)
588	0,52	0,052	0,09	0,099	0,24
551	0,47	0,08	0,058	0,11	0,28
503	0,41	0,17	0,028	0,13	0,34
457	0,33	0,26	0,006	0,15	0,39
403	0,21	0,34	2E-06	0,18	0,43

Inoltre, dai dati termodinamici, restringendo il range di temperatura tra 600°C e 400°C, possiamo vedere l’andamento della composizione termodinamica in questi limiti (Tabella 2).

**Tabella 2: valori di equilibrio**

T media (°C)	H <sub>2</sub> Eq. (vol. %)	CH <sub>4</sub> Eq. (vol. %)	CO Eq. (vol. %)	Ar Eq. (vol. %)	CO <sub>2</sub> Eq. (vol. %)
588	0,49	0,005	0,13	0,10	0,23
551	0,43	0,10	0,082	0,11	0,27
503	0,35	0,16	0,044	0,13	0,31
457	0,27	0,22	0,021	0,15	0,34
403	0,17	0,28	0,007	0,16	0,37

Il confronto tra le composizioni ottenute sperimentalmente e quelle ricavate dall'analisi termodinamica è mostrato in Figura 9.



**Figura 9: Confronto tra le composizioni sperimentali e quelle di equilibrio termodinamico**

- Per ricavare la composizione in uscita del metano e degli altri componenti dobbiamo innanzitutto definire la portata totale inviata al sistema reagente. Quest'ultimo è stato alimentato con una portata totale controllata di  $250 \text{ Ncc}^3/\text{min}$ . A partire da questo dato è possibile ricavare le portate molari semplicemente adottando l'ipotesi di gas ideale, perché in condizioni normali il volume molare corrisponde a  $22,414 \text{ l/mol}$ .

Quindi, con le conversioni del caso, avendo la portata in ingresso e avendo il dato del volume molare, conoscendo le frazioni volumetriche molari in ingresso, si possono calcolare le moli in ingresso nel seguente modo:

$$n^{IN} [\text{mmol}/\text{min}] = x * n_{\text{tot}}^{IN}$$

Dato che nella reazione si ha una variazione sensibile del numero di moli, le moli totali in uscita non si conoscono, ma possiamo sfruttare il fatto che nel sistema c'è un inerte. Infatti, nella corrente di alimentazione, l'inerte è il 10 vol.%, quindi possiamo calcolare la sua portata molare entrante, che, essendo l'argon un inerte, sarà anche pari a quella uscente. Dal sistema di analisi abbiamo la composizione, cioè conosciamo qual è la frazione molare dell'argon nella corrente di uscita. Per cui, poiché la portata molare

dell'argon non varia, la sua concentrazione varia solo in virtù della variazione di portata molare dovuta alla reazione. Pertanto, rapportando, si possono calcolare le moli in uscita come:

$$n_{Ar}^{IN} [mmol/min] = n_{Ar}^{OUT} [mmol/min] = x_{Ar} * n_{tot}^{IN}$$

A questo punto calcoliamo le moli totali in uscita come:

$$n_{tot}^{OUT} [mmol/min] = n_{Ar}^{IN} [mmol/min] / media_{Ar}$$

Da questo possiamo ottenere le moli in uscita di tutti i componenti, secondo l'equazione:

$$n^{OUT} [mmol/min] = n^{IN} [mmol/min] / media$$

Da questi calcoli sono stati ottenuti i dati relativi alle moli in ingresso (Tabella 3) e in uscita (Tabella 4) al sistema reagente.

**Tabella 3: Moli in ingresso al sistema**

$n_{tot}^{IN}$	$n_{CH4}^{IN}$	$n_{CO2}^{IN}$	$n_{Ar}^{IN}$	$n_{H2O}^{IN}$
mmol/min	mmol/min	mmol/min	mmol/min	mmol/min
11,154	2,231	2,231	1,115	5,577

**Tabella 4: Moli in uscita dal sistema**

$n_{tot}^{OUT}$	$n_{CH4}^{OUT}$	$n_{CO2}^{OUT}$	$n_{Ar}^{OUT}$	$n_{H2}^{OUT}$	$n_{CO}^{OUT}$
mmol/min	mmol/min	mmol/min	mmol/min	mmol/min	mmol/min
11,32	0,59	2,75	1,115	5,85	1,02
10,05	0,80	2,81	1,115	4,74	0,58
8,56	1,47	2,89	1,115	3,55	0,24
7,298	1,89	2,81	1,115	2,43	0,04
6,091	2,09	2,598	1,115	1,28	1,3E-05

A questo punto possiamo calcolare la frazione molare del metano come:

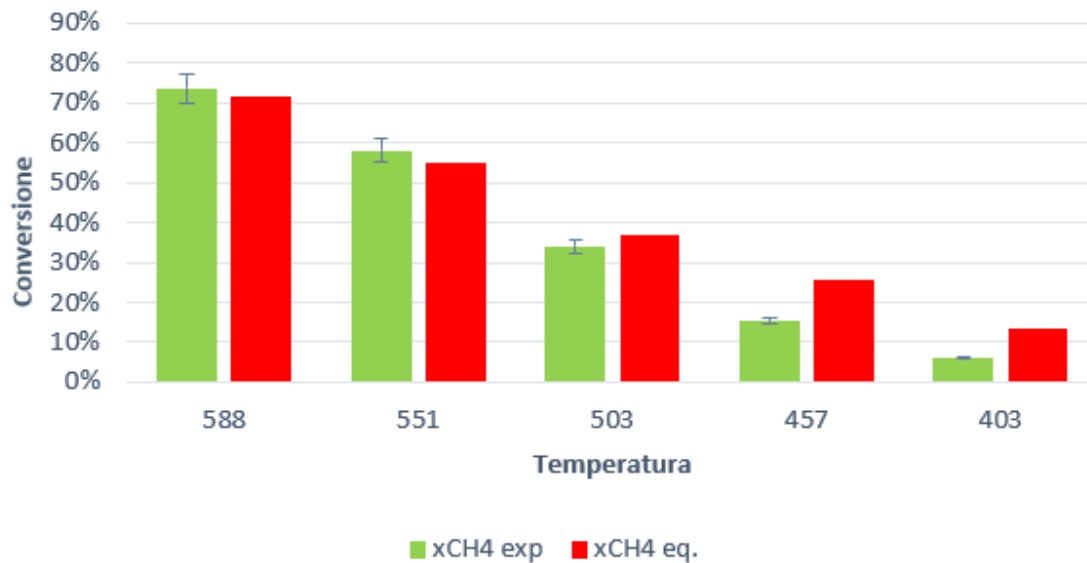
$$x_{CH4} = \frac{n_{CH4}^{IN} - n_{CH4}^{OUT}}{n_{CH4}^{IN}}$$

ottenendo quindi i risultati in termini di conversione del metano riportati in Tabella 5 e in Figura 10.

**Tabella 5: Confronto conversioni equilibrio e conversione dati sperimentali**

DATI SPERIMENTALI		DATI EQUILIBRIO
T media	$x_{CH4} sper.$	$x_{CH4} eq.$
588	72%	71%
551	58%	55%
503	34%	37%
457	15%	26%
403	6%	14%

## Confronto conversione CH<sub>4</sub>

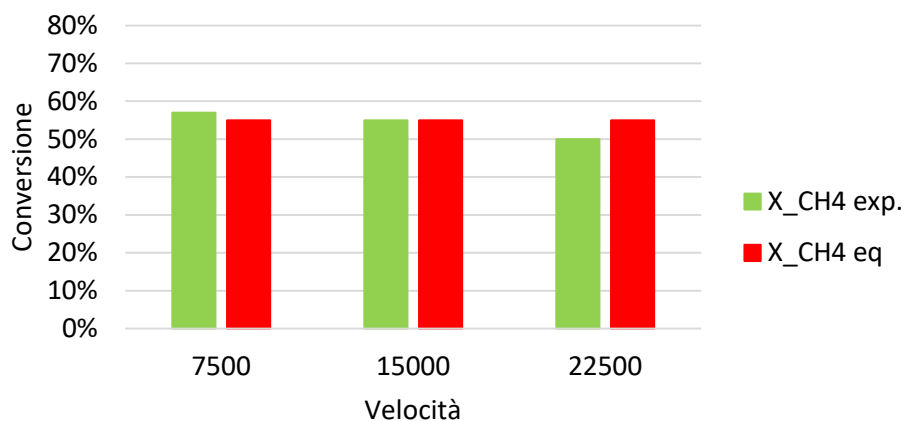


**Figura 10: Confronto tra conversione del metano sperimentale e all'equilibrio termodinamico**

Come si può osservare, finché la temperatura operativa si mantiene al di sopra dei 500 °C, il sistema lavora praticamente nelle condizioni di equilibrio termodinamico. Questo risultato è particolarmente rilevante, in quanto sono valori mediamente più bassi di quelli riportati in letteratura, ed è quindi possibile affermare che il catalizzatore utilizzato per questo studio può lavorare in maniera ottimale in condizioni di velocità spaziale (GHSV) pari a 7500 h<sup>-1</sup> a partire dai 500 °C.

Per valutare ulteriormente le performance catalitiche anche in condizioni più stressanti, la velocità spaziale è stata incrementata, fissando la temperatura operativa a 550 °C. In particolare, il valore andava da 7500 a 22500 h<sup>-1</sup>. In questo range è stata osservata la variazione della conversione del metano: come atteso, più aumenta la velocità spaziale più diminuisce il tempo di contatto, più ci si allontana dall'equilibrio (Figura 11). Ciononostante, la conversione non varia in maniera rilevante a seguito del primo raddoppio della velocità spaziale, e si abbassa più sensibilmente solo quando la GHSV viene portata al triplo del suo valore iniziale. Pertanto, è possibile affermare che il catalizzatore mantiene le sue eccellenti performance anche ad una velocità spaziale di 15000 h<sup>-1</sup>.

## Confronto conversione con variazione della GSHV a 550°C



**Figura 11: Variazione della conversione del metano in funzione della GHSV**

### 3 Preparazione del catalizzatore per il reattore pilota

I risultati delle prove di attività catalitica riportati nel paragrafo precedente, hanno mostrato come sia possibile depositare in maniera stabile ed uniforme le specie attive su un carrier strutturato, ottenendo in tal modo un catalizzatore strutturato caratterizzato da ottime performance nella conversione termocatalitica del biogas.

Pertanto, utilizzando la stessa procedura descritta precedentemente, è stato preparato il catalizzatore strutturato per il reattore pilota. Data la peculiarità del reattore progettato da ENEA (Figura 12), caratterizzato da una geometria piana molto sottile, la scelta del carrier è caduta su schiume in Ni-Fe (Figura 13).

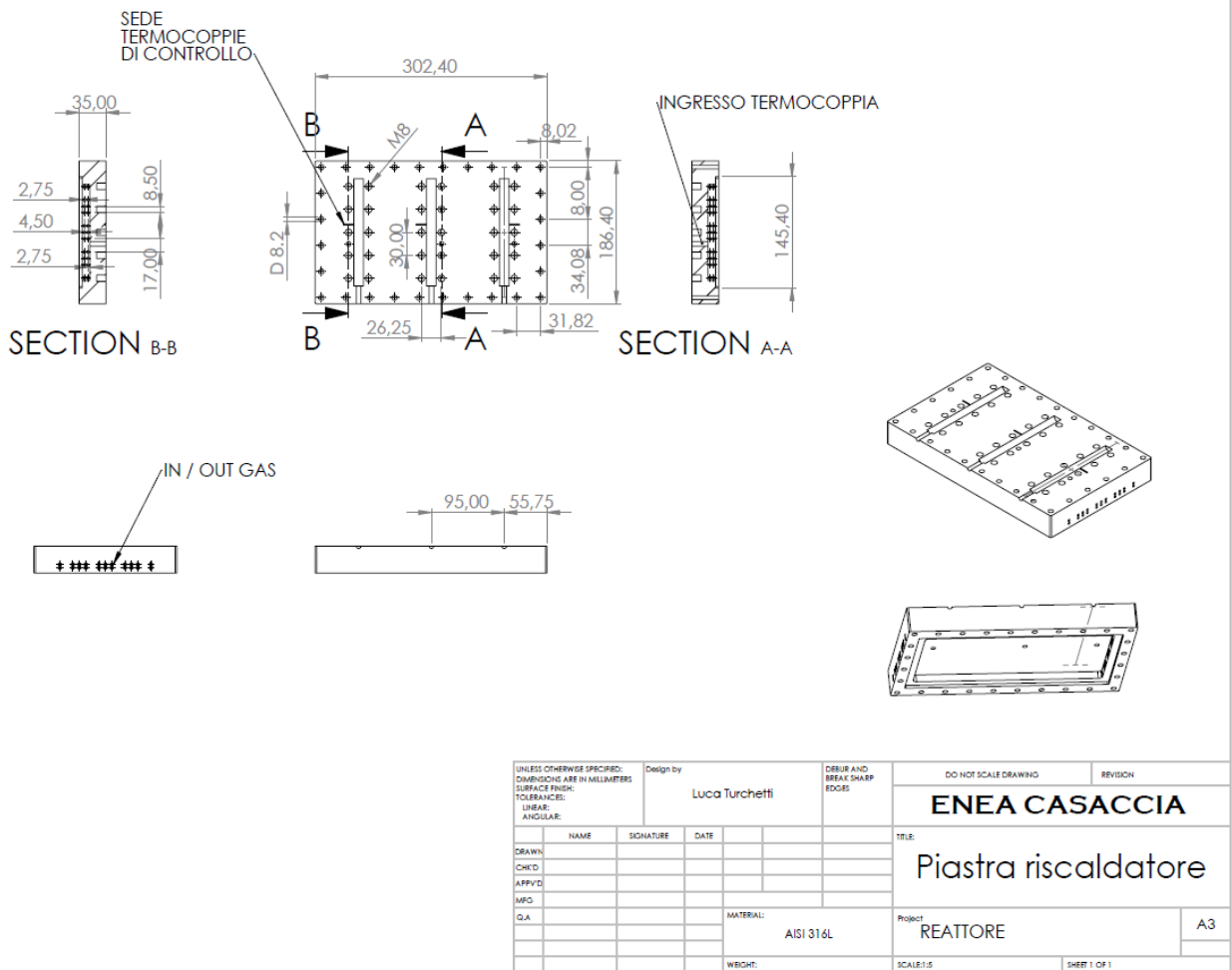
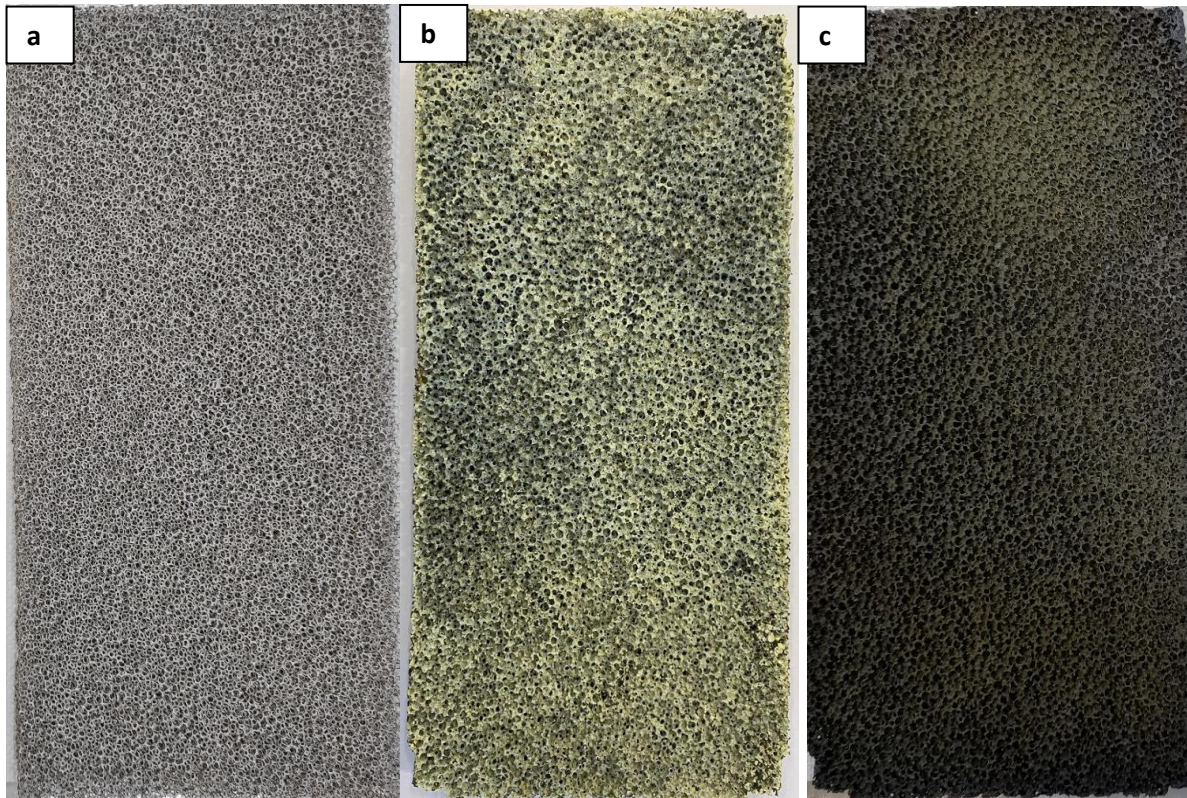


Figura 12: reattore pilota progettato da ENEA





**Figura 13: schiuma in Ni-Fe utilizzata come carrier per la preparazione del catalizzatore strutturato per il reattore pilota progettato da ENEA. (a) schiuma tal quale, (b) schiuma dopo deposizione di  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c) schiuma finale dopo la deposizione anche di Ni.**

In particolare, le schiume in Ni-Fe sono state contornate da una cornice in alluminio avente lo scopo di conferire maggiore resistenza alla struttura. Le dimensioni finali sono mostrate nella Figura 14 e sono: lunghezza 25 cm, larghezza 12,5 cm e spessore 0,9 cm.



Figura 14: schiuma in Ni-Fe nella sua configurazione finale

Le schiume preparate sono state inviate ad ENEA per poter essere alloggiare nel reattore pilota ed essere testate nella reazione di conversione termocatalitica del biogas.

## 4 Conclusioni

Durante la linea di attività **LA3.50** prima annualità sono stati preparati e testati vari catalizzatori a base di Ni e Co, tra questi, la formulazione più promettente nelle condizioni investigate, sia di steam che di dry reforming, è risultata quella 20Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tale catalizzatore è stato preparato con un carico di nickel del 20% (in peso rispetto al supporto CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e testato in condizioni di bassa temperatura (T<600°C); la velocità spaziale è stata variata nel range 30-60 NL<sub>BIOGAS</sub>(h·g<sub>CAT</sub>)<sup>-1</sup>, equivalenti a 7500-22500 h<sup>-1</sup>. Le prove sono state condotte a pressione atmosferica, con rapporti di alimentazione CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> = 1, H<sub>2</sub>O:CH<sub>4</sub> = 2.5 e Ar:CH<sub>4</sub> = 0.5.

I risultati ottenuti nell'intero intervallo di temperatura 400-600°C hanno evidenziato che il catalizzatore è estremamente attivo anche a bassa temperatura, lavorando in condizioni di equilibrio fino a 500°C. Questo è un aspetto particolarmente importante, considerando che nessuna altra formulazione testata fino a questo momento, nelle diverse condizioni, aveva raggiunto l'equilibrio termodinamico previsto dal sistema a temperature così basse. Questo risultato dimostra l'importanza che la dispersione e la stabilizzazione della specie attiva depositata sul supporto hanno rispetto all'attività del catalizzatore. È importante anche sottolineare che grazie alla tecnica sequenziale di impregnazione e alla presenza di un ossido ad elevata conducibilità ionica come la Ceria nella composizione del supporto in questo caso specifico, è stato possibile

raggiungere un carico molto alto di metallo, pari al 20%, assicurando una buona dispersione del nickel sul supporto, il che ha consentito di favorire l'attività catalitica a bassa temperatura.

A partire dai risultati sopra esposti, durante la linea di attività **LA 3.57**, questa formulazione catalitica è stata poi deposta con successo su un monolite in carburo di silicio, il quale è stato caratterizzato e testato. Le performance dimostrate dal catalizzatore strutturato testato su scala di laboratorio nelle stesse condizioni dei catalizzatori in polvere sono state eccellenti in termini di attività e selettività. Infatti, confrontando i risultati di composizione ottenuti con i risultati termodinamici calcolati in assenza di coke si può osservare un perfetto accordo. Inoltre, il catalizzatore strutturato è stato testato anche in condizioni di velocità spaziale più elevate, di fatto riducendo il tempo di contatto fino a tre volte. La diminuzione di conversione osservata in conseguenza della riduzione del tempo di contatto è quasi trascurabile (all'incirca pari al 10%), dimostrando che il catalizzatore messo a punto ha un'eccellente attività catalitica anche in condizioni operative più spinte. Infine, tale formulazione è stata trasferita su un supporto a geometria planare, una schiuma in lega Ni-Fe, al fine di effettuare i test di attività catalitica nel reattore su scala pilota progettato da ENEA.

## 5 Riferimenti bibliografici

1. EPA issues final rule for renewable fuel standard (RFS) pathways II and modifications to the RFS program, ultra low sulfur diesel requirements, and E15 misfueling mitigation requirements, U.S.E.P. Agency, ed.
2. Swedish Gas Technology Centre: Basic data of biogas. Phys. Radiol. 719–739 (2012)
3. Simultaneous steam and CO<sub>2</sub> reforming of methane to syngas over NiO/MgO/SA-5205 in presence and absence of oxygen. Choudhary VR, Uphade BS, Mamman AS.
4. P.S. Roy, J. Song, K. Kim, C.S. Park, A.S.K. Raju CO<sub>2</sub> conversion to syngas through the steam-biogas reforming process J. CO<sub>2</sub> Util., 25 (2018)
5. Ross, J.R.H. (1985). Methal catalised methanation and Steam reforming in Catalysis, Volume 7 a cura di G. C. Bond, G. Webb

## Breve Curriculum del Gruppo di Ricerca

### **Prof. Vincenzo Palma**

Vincenzo Palma, (Chimico Industriale) Professore Ordinario di Chimica Industriale e Catalizzatori Nanostrutturati per l'Energia e l'Ambiente presso l'Università degli Studi di Salerno - Italia

Sin dalla Tesi di Laurea le sue ricerche si sono svolte nel campo dei processi catalitici applicati alla produzione di energia e al controllo dell'inquinamento.

Più recentemente, alcune delle sue attività hanno considerato l'applicazione delle microonde alla catalisi eterogenea per la rigenerazione assistita di filtri catalitici per l'abbattimento del particolato di carbonio e anche per l'intensificazione del sistema endotermico. Nel corso degli anni lo studio ha anche affrontato i processi di conversione catalitica assistita da membrana di idrocarburi per la produzione di idrogeno, con particolare attenzione ai processi di reforming autotermico di idrocarburi leggeri e allo steam reforming a bassa temperatura dell'etanolo.

*Controllo dell'inquinamento atmosferico:*

- Monoliti "Wall Flow" catalizzati per la rigenerazione di DPF assistita da microonde
- Catalizzatori di idrolisi a bassa temperatura per l'abbattimento del COS.

*Intensificazione del processo:*

- Catalizzatori strutturati sensibili alle microonde per la produzione di idrogeno distribuito
- Reazione di decomposizione ossidativa catalitica di H<sub>2</sub>S per la produzione simultanea di Zolfo e H<sub>2</sub>
- Catalizzatori ad alta conducibilità termica per l'intensificazione del processo CO-WGS

*Produzione distribuita di idrogeno:*

- Produzione distribuita di idrogeno da un reattore catalitico termicamente integrato per la reazione ATR
- Catalizzatori bimetallici ad elevata stabilità per reforming di etanolo integrato con membrana

### **PROGETTI DI RICERCA**

Coordinamento tecnico e amministrativo generale del Progetto Europeo - H2020-MSCA-RISE "PROMECA" "PROcess intensification through the development of innovative MEMbranes and CAtalysts" Grant agreement no: 734561

Responsabile scientifico locale per:

- European H2020 Project "MACBETH" "Membrane And Catalysts Beyond the Economic and Technological Hurdles" N\_869896
- European FP7 Project "CoMETHy" "Compact Multifuel To-Energy Hydrogen converter" Grant agreement no: 279075
- European FP7 Project "FluidCell - Advanced m-CHP fuel CELL system based on a novel bio-ethanol Fluidized bed membrane reformer" Grant agreement no: 62119
- European FP7 Project "CARENA" "Catalytic Reactors membranes based on New Materials for C1-C4 valorization" Grant agreement no:263007
  - Italian Project PON 01\_02545 "Development of systems for the distributed production of hydrogen and syngas based on auto thermal catalytic multifuel reforming".
  - Italian government Projects of Relevant National Interest (PRIN) IFOAMS - Intensification of Catalytic Processes for Clean Energy, Low-Emission Transport and Sustainable Chemistry using Open-Cell Foams as Novel Advanced Structured Materials

Secondo SciVerse SCOPUS®, il Prof. Vincenzo Palma è autore, al Marzo 2022 di 256 publications con ISBN / ISSN e DOI, con 3795 citazioni e h-index pari a 34.

ASSISTANT EDITOR della rivista International Journal of Hydrogen Energy

Attività di Referee per le seguenti riviste internazionali

Applied Catalysis A, General

Applied Energy:

Biomass and Bioenergy

Chemical Engineering Journal

Fuel Processing Technology  
Journal of Alloys and Compounds  
Journal of Hazardous Materials  
Journal of Industrial and Engineering Chemistry  
Solar Energy  
Applied Catalysis B: Environmental  
Applied Thermal Engineering  
Catalysis Today  
Energy  
International Journal of Hydrogen Energy  
Journal of Environmental Chemical Engineering  
Journal of Rare Earths  
Industrial and Engineering Chemistry Research (ACS)

### **Ing. Eugenio Meloni**

L'Ing. Eugenio Meloni si è laureato il 29 Marzo 2001 in Ingegneria Chimica presso l'Università degli Studi di Salerno col voto di 106/110, discutendo una tesi sperimentale dal titolo "Schiume ceramiche catalitiche autorigeneranti per l'abbattimento di particolato carbonioso".

Negli anni successivi al conseguimento della laurea, ha lavorato come collaboratore scientifico presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica e Alimentare dell'Università degli Studi di Salerno, sotto la guida del Prof. Paolo Ciambelli e del Prof. Vincenzo Palma nella messa a punto di un impianto da laboratorio per lo studio delle fasi di filtrazione e rigenerazione di Filtri Wall Flow in Carburo di Silicio utilizzati per l'abbattimento del particolato carbonioso emesso dai motori Diesel. Al momento, oltre ad occuparsi ancora della problematica, si occupa anche di: utilizzo delle microonde per l'intensificazione dei processi chimici, produzione sostenibile di H<sub>2</sub>, catalizzatori strutturati innovativi, non-thermal plasma.

### **Ing. Simona Renda**

Simona Renda è una dottoranda presso l'Università degli studi di Salerno. Nata nel 1993 e laureata in ingegneria chimica con lode nel 2018, lavora con il gruppo ProCEED del Prof. Vincenzo Palma dal 2019. È dedicata alla ricerca nell'ambito della catalisi eterogenea, in particolar modo allo studio di processi quali il reforming del metano, l'idrolisi del COS e la metanazione della CO<sub>2</sub>, per i quali effettua studi di tipo sperimentale e computazionale.