



# DRY REFORMING DEL METANO ACCOPPIATO A FUEL CELLS

**La tesi premiata mirava a sviluppare catalizzatori attivi e stabili per condurre la reazione di reforming a secco del metano all'interno del compartimento anodico di una SOFC. Sono stati testati e caratterizzati due tipi di catalizzatori, supportati e perovskiti. I risultati ottimali si sono ottenuti per i primi, con l'aggiunta di V come promotore.**

Quali alternative abbiamo a livello industriale per riconvertire in ottica *green* la produzione di idrogeno? Come possiamo utilizzarlo in sicurezza come vettore energetico? Tali domande sono state il focus del lavoro di tesi qui presentato.

L'appena conclusosi 2023 ci ha lasciato con una notizia sconcertante ma non inaspettata. Infatti, è stato l'anno più caldo mai registrato, con una temperatura media globale di 14,98 °C: 0,6 °C più alta rispetto al record segnato nel 2016. Da diversi anni si stanno ormai attuando, a livello globale, delle politiche mirate a mitigare quello che è l'effetto serra, responsabile dell'innalzamento delle temperature e dovuto alla presenza di gas serra nell'atmosfera. Per quanto riguarda l'industria e quindi anche la chimica industriale, l'obiettivo che traina ormai la ricerca è uno comune, ovvero riconvertire le attuali produzioni in ottica *net-zero*. Una delle maggiori industrie è quella del syngas, miscela reagente di H<sub>2</sub> e CO fondamentale a una serie di processi industriali di interesse rilevante, quali Fischer-Tropsch, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH e molti altri. Attualmente, il 95% dell'idrogeno prodotto a livello mondiale deriva da risorsa fossile e il principale processo per la sua produzione è lo Steam Reforming del Metano (SRM) [1]. Secondo l'ingegnere chimico R. Rapier, responsabile della sezione energia di Forbes, 28 m<sup>3</sup> di idrogeno prodotto tramite SRM ci costano 19 ton di CO<sub>2</sub> da smaltire [2]. Tuttavia, l'idrogeno potrebbe essere prodotto anche utilizzando la CO<sub>2</sub> come agente ossidante al posto del vapore acqueo. Il Dry Reforming del Metano (DRM) è una reazione largamente studiata in quanto consenti-

rebbe di convertire il metano a idrogeno e CO avvalendosi dell'utilizzo della CO<sub>2</sub>. In questo modo, il bilancio di CO<sub>2</sub> è stimato essere di -0,44 kg di CO<sub>2</sub>/kg di syngas, contro i 0,45 kg di CO<sub>2</sub>/kg syngas da SRM [3]. A livello industriale, tuttavia, tale reazione non è impiegabile per un principale motivo: non è disponibile un catalizzatore attivo e stabile al punto da rendere economicamente vantaggioso produrre idrogeno sfruttando il DRM. Il nichel è il metallo non nobile principalmente utilizzato per tale reazione, ma le condizioni utilizzate, tipicamente attorno ai 700-800 °C, portano a una facile sinterizzazione dello stesso e alla presenza di reazioni secondarie che depositano carbon coke sulla fase attiva catalitica.

Ma esistono delle soluzioni per sviluppare dei catalizzatori attivi e resistenti?

Esistono altri modi di poter sfruttare una reazione che si inserisce alla perfezione nell'ottica di Carbon Capture and Utilization (CCU)? Nonostante a livello industriale sia ancora difficilmente competitivo, esistono altri modi di valorizzare il DRM, ad esempio sfruttarlo per alimentare una fuel cell, in particolare una ad ossidi solidi (SOFC). Una SOFC è una tipologia di fuel cell che per l'esotermicità delle reazioni generate dal suo funzionamento raggiunge spontaneamente gli 800 °C [4]. Tuttavia, una delle problematiche principali risiede nella sua alimentazione. Infatti, l'anodo andrebbe alimentato a H<sub>2</sub> mentre il catodo ad ossigeno (aria). Perciò, le questioni di sicurezza legate allo stoccaggio dell'idrogeno sono una delle ragioni che limitano la commercializzazione delle SOFC come dispositivo pensato per sco-

A Giulia Da Pian è stato conferito il premio 'Miglior tesi di Laurea Magistrale' 2023 dalla Divisione di Chimica industriale della SCI.

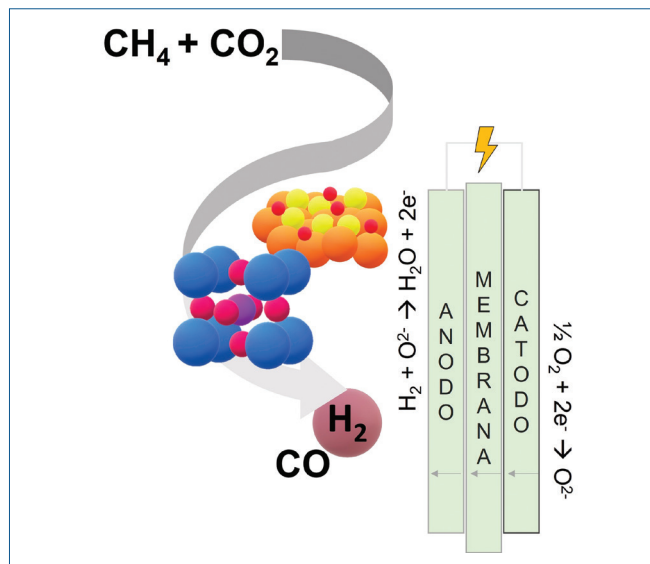


Fig. 1 - Graphical abstract

pi residenziali. Ma se l'idrogeno lo producessimo *in situ*? Il lavoro di tesi premiato si è basato sullo studio di diverse tipologie di catalizzatori, che possano essere depositati all'anodo di tale dispositivo elettrochimico, adatto alla produzione di corrente a zero emissioni. Lo scopo di questa tesi è stato, infatti, quello di sviluppare un materiale catalitico attivo e stabile per il DRM, che andrebbe svolto all'interno di una SOFC, che spontaneamente fornisce l'apporto energetico necessario alla reazione. In questo modo, la cella verrebbe alimentata a metano e CO<sub>2</sub> e non più a H<sub>2</sub>, che verrebbe prodotto e direttamente consumato nel comparto anodico (Fig. 1). I catalizzatori considerati sono a base di nichel e sono stati di due

Catalizzatore	Conversione CO <sub>2</sub> inizio (%)	Conversione CO <sub>2</sub> a 100 h (%)	Resa H <sub>2</sub> inizio (%)	Resa H <sub>2</sub> a 100 h (%)
Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87	79	42	37
Ni-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88	83	46	46
Ni-V-Ca/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	87	44	44

Tab. 1 - Catalizzatori supportati sintetizzati e valori di conversione e resa percentuali di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, all'inizio e dopo 100 h di reazione

tipologie, per primi i supportati su allumina, dopati con vanadio e calcio, per seconde delle perovskiti. Tutti i campioni sono stati testati e caratterizzati tramite diverse tecniche come TPR, TPO, fisisorbimento di azoto, XRD, SEM, EDX e TEM.

I catalizzatori supportati sono quelli che hanno dimostrato le attività e stabilità migliori. Vanadio e calcio sono stati scelti come elementi promotori, in quanto entrambi sono in grado di favorire la rimozione del carbon coke dalla fase attiva [5, 6]. In particolare, il vanadio risulta essere effettivo nella dispersione del nichel, prevenendo la sinterizzazione, aumentando l'attività e la capacità del catalizzatore di adsorbire e dissociare la CO<sub>2</sub> [7]. Inoltre, sull'applicazione del vanadio per tale reazione, solamente due lavori erano presenti in letteratura. Sono stati quindi sintetizzati tre catalizzatori supportati su  $\gamma$ -allumina commerciale (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-V-Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), mediante impregnazione a secco, per ottenere Ni 10 wt.%, V 1 wt.% e Ca 10 wt.%. I catalizzatori migliori si sono dimostrati essere proprio quelli promossi, come si può notare dai valori di conversione della CO<sub>2</sub> e di resa di H<sub>2</sub> dopo 100 h di reazione (Tab. 1).

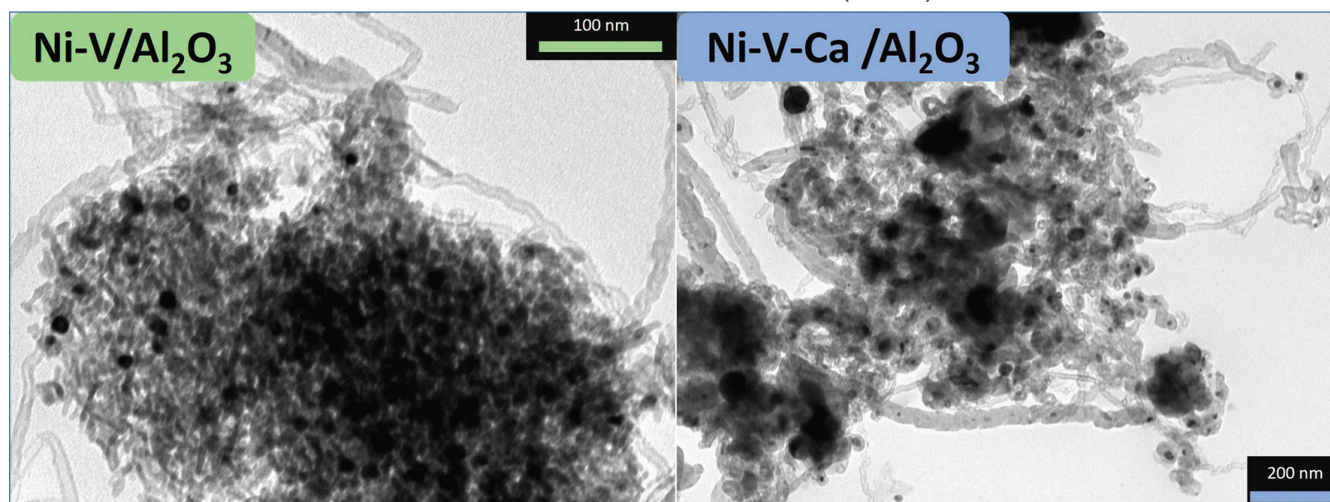


Fig. 2 - Immagini TEM dei campioni promossi con V e Ca dopo essere stati testati per il DRM

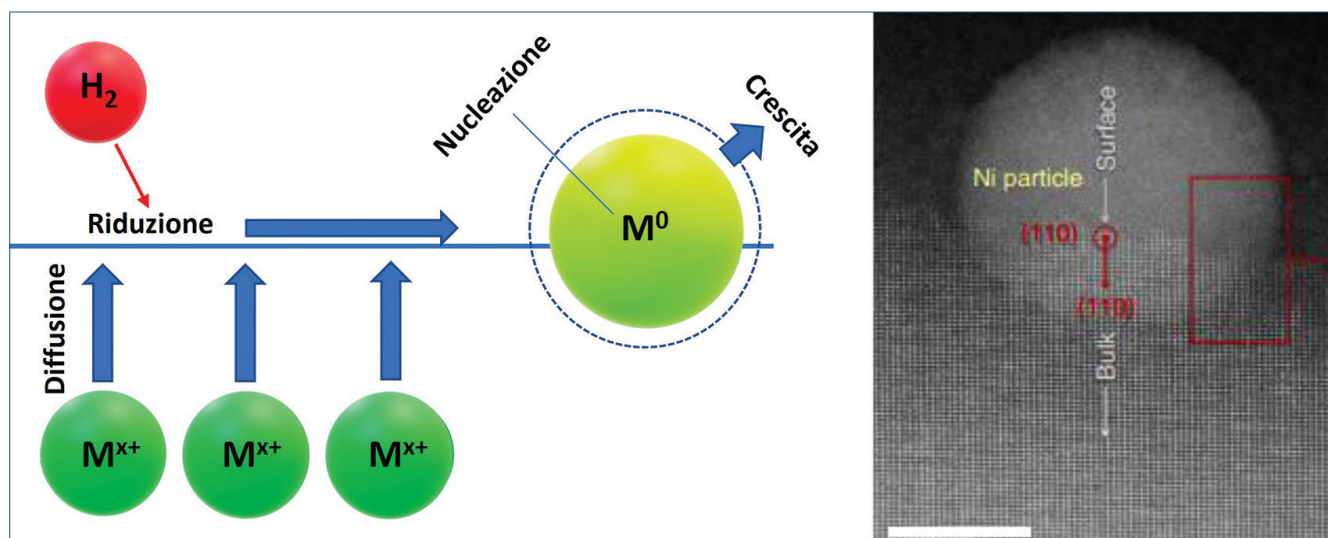


Fig. 3 - Illustrazione schematica del processo di *exsolution* e immagine TEM di una nanoparticella estratta [10]

In particolare, è stata rilevata essere più resistente alla deposizione di carbon coke, soprattutto la tipologia a nanotubi, che non ricoprono la superficie ma sembrano crescere principalmente ai bordi, come visibile nelle immagini TEM (Fig. 2). Anche questo è un interessante riscontro, in quanto la crescita di nanotubi sulla superficie catalitica può comportare il distacco di particelle di Ni, inglobate negli stessi, portando a una perdita di fase attiva e quindi attività [8].

La caratterizzazione TPR (Riduzione in Temperatura Programmata) ha permesso di osservare come l'introduzione del V abbassi la temperatura di riduzione di alcune specie di NiO. Questo rende più semplice l'attivazione del catalizzatore per riduzione, prima di effettuare la reazione, limitando quello che è il fenomeno di sinterizzazione della fase attiva catalitica.

Visti gli ottimi risultati ottenuti con i catalizzatori supportati, si è deciso di testare anche un'altra categoria di solidi, particolarmente indicati per un utilizzo all'interno di una fuel cell, data la loro conducibilità e resistenza termica e chimica: le perovskiti. Negli ultimi anni in letteratura c'è stato un incremento di articoli relativi all'impiego dell'*exsolution* [9], un trattamento termico riducente che porta alla formazione di una fase attiva ben ancorata e dispersa sulla superficie perovskitica. La fase attiva sarebbe costituita da elementi contenuti nel bulk della perovskite, che grazie all'*exsolution* verrebbero in parte estratti in superficie, formando nanoparticelle ben anco-

rate, in quanto parte del materiale stesso (Fig. 3). Si è scelto di indagare una perovskite del tipo  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ , nella quale il Ni rappresenta la fase attiva, mentre gli altri elementi possono incrementare la resistenza alla deposizione di coke. Le perovskiti sono state sintetizzate mediante sintesi sol-gel e poi calcinate. Dopo la conferma all'XRD dell'ottenimento della struttura desiderata, si è proceduto con l'*exsolution*. Il trattamento termico riducente è stato condotto in un forno orizzontale. Per valutare come le condizioni operative influenzano sulla formazione della fase attiva, è stata variata la velocità di riscaldamento e il momento in cui la miscela riducente di  $\text{H}_2$ /inerte viene inserita. È stato osservato che tali variazioni influenzano notevolmente l'attività catalitica. In particolare, una rampa di riscaldamento più lenta, condotta in miscela riducente, permette di ottenere la prestazione ottimale. Tuttavia, nessuno dei catalizzatori è risultato possedere una buona stabilità.

Il vantaggio maggiore osservato dall'impiego di questi catalizzatori, è stata la presenza di solamente una tipologia di carbone depositato al termine della reazione, ossidabile a temperature di circa  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , che è dunque facile da rimuovere. Rispetto ai catalizzatori supportati, le perovskiti presentano quindi una maggior facilità di rigenerazione. Inoltre, si è dimostrato come sia possibile modulare le caratteristiche della fase attiva agendo sui parametri di *exsolution*, influenzando in maniera significativa l'attività del catalizzatore.





In conclusione, il lavoro ha permesso di dimostrare come sia possibile preparare catalizzatori attivi con un approccio scalabile e relativamente economico per l'impiego del DRM in fuel cells. Anche se si tratta di risultati assolutamente preliminari, essi possono costituire un sicuro avanzamento nello stato dell'arte del DRM, per applicazioni sia su scala industriale che ridotta. Il miglior catalizzatore sviluppato è risultato essere un supportato, che seppur con una minima quantità di V come promotore (1 wt.%) si è dimostrato essere più attivo e più stabile rispetto a un semplice  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tuttavia, si è visto come esistano diverse altre tipologie di materiali adatti agli scopi del *Dry Reforming*, che nonostante non ancora industrialmente applicato può essere valorizzato in altri campi, come le fuel cells, aiutando in quella che è la transizione energetica.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2017, **67**, 597.
- [2] R. Rapier, *Forbes Business*, 2020.
- [3] H. Er-rbib, C. Bouallou, F. Werkoff, *Chem. Eng. Trans.*, 2012, **29**, 163.
- [4] F. Cheng, J. Cui *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 12477.
- [5] M. Pizzolato, G. Da Pian *et al.*, *Cat. Today*, 2023, **418**, 114041.
- [6] O. el Samrout, L. Karam *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2020, **10**, 6910.
- [7] Y. Lu, D. Guo, Y. Zhao *et al.*, *ACS Catal.*, 2021, **11**, 8749.
- [8] V. Pawar, S. Appari *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, **56**, 8448.
- [9] L. Lindenthal, R. Buchinger *et al.*, *Encyclopedia*, 2021, **1**, 249.
- [10] D. Neagu, TS. Oh *et al.*, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 8120.

#### Methane Dry Reforming Coupled to Fuel Cells

The winning thesis aimed to develop active and stable catalysts to conduct the Methane Dry Reforming reaction within the anode compartment of a SOFC. Two types of catalysts, supported and perovskites, were tested and characterized. The optimal results were obtained for the first ones, with the addition of V as promoter.

NUOVA  
ENERGIA PER LA  
TUA AZIENDA

 **AGICOM** S.r.l.  
CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ PER QUESTA RIVISTA  
[www.agicom.it](http://www.agicom.it)

