



## Ricerca di Sistema elettrico

Studio di materiali con combinate proprietà  
sorbenti e catalitiche (CSCM) a base di CaO  
supportato su cenosfera e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e NiO in processi  
innovativi SE-SMR (sorption enhanced-steam  
methane reforming) per la produzione di gas di  
sintesi ad alto contenuto di  $\text{H}_2$

Silvera Scaccia, Giuseppina Vanga, Stefano Stendardo

Studio di materiali con combinate proprietà sorbenti e catalitiche (CSCM) a base di CaO supportato su cenosfera e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e NiO in processi innovativi SE-SMR (sorption enhanced-steam methane reforming) per la produzione di gas di sintesi ad alto contenuto di  $\text{H}_2$

Silvera Scaccia, Giuseppina Vanga, Stefano Stendardo (ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: Cattura e sequestro della  $\text{CO}_2$  prodotta dall'uso di combustibili fossili

Obiettivo: Studi reattivi di SER e SE-WGS in test-rig da laboratorio

Responsabile del Progetto: F.R. Picchia ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1. INTRODUZIONE.....	5
2. PARTE SPERIMENTALE.....	6
2.1 CAMPIONI .....	6
2.2 CARATTERIZZAZIONE H <sub>2</sub> -TPR (TEMPERATURE PROGRAMMED REACTION).....	7
2.3 TEST SE-SMR .....	7
3. RISULTATI E DISCUSSIONE .....	7
3.1 H <sub>2</sub> -TPR.....	7
3.2 TEST SE-SMR .....	8
4. CONCLUSIONI .....	10
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	11

**Sommario.** I materiali combinati CSCM (Combined Sorption Catalytic Material) sono una classe di materiali che integrano le elevate proprietà reattive di un catalizzatore con quelle adsorbenti di un solido ad alta temperatura in un unico corpo allo scopo di ottenere un gas di sintesi ricco in H<sub>2</sub> da processi di reforming a basse temperature. Nel presente lavoro si riportano i risultati della reazione di SE-SMR (sorption enhanced-steam methane reforming) condotta in un microreattore utilizzando materiali CSCM preparati presso i laboratori ENEA. I materiali sono costituiti da catalizzatori di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiO supportati su un materiale sorbente di CaO-cenosfera. E' stato studiato l'effetto della temperatura di reazione (550-675°C) a pressione atmosferica sulla resa di H<sub>2</sub>. I risultati indicano che la presenza del solo catalizzatore a base di ossido di ferro supportato sul sorbente CaO-cenosfera (50-50%), non è sufficiente per dar luogo alla reazione SE-SMR, probabilmente per una forte interazione tra il precursore del catalizzatore con l'ossido di calcio durante lo stadio di preparazione, come evidenziato dall'analisi TPR (temperature programmed reduction). La curva H<sub>2</sub>-TPR dell'ossido di ferro supportato su CaO-cenosfera mostra un picco di riduzione del catalizzatore a temperature troppo elevate (724°C) rispetto a quella dell'ossido di ferro puro (408°C). Al contrario, il materiale CSCM costituito dal catalizzatore di NiO supportato su sorbente CaO-cenosfera (50-50%) presenta una curva di riduzione H<sub>2</sub>-TPR con picco di riduzione a 410°C, indicando modeste interazioni tra catalizzatore e sorbente. La reazione SE-SRM con il catalizzatore NiO-CaO-cenosfera presenta una resa di H<sub>2</sub> vicino all' 80% vol. su base secca e priva di gas inerte di N<sub>2</sub> a temperatura di esercizio di 675°C e per un rapporto molare H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> uguale 2. L'assorbimento di CO<sub>2</sub> sul sorbente a base di CaO sposta la reazione di reforming del metano con vapore (SMR) e la reazione di spostamento del gas d'acqua (WGS) verso la produzione di H<sub>2</sub> con elevate rese. Si conferma la idoneità del materiale CSCM per aumentare la produzione di H<sub>2</sub> e la possibilità di variare la composizione del gas di sintesi.

## 1. Introduzione

Il processo industriale principale per la produzione di idrogeno (H<sub>2</sub>) prevede la conversione di gas naturale, il cui componente principale è metano, mediante reforming con vapore (steam methane reforming, SMR) seguita dalla reazione di spostamento del gas d'acqua (Water Gas Shift, WGS) ed uno stadio di separazione che rimuove la CO<sub>2</sub> prodotta come sottoprodotto. Per superare quest'ultimo stadio in questi ultimi anni sta sempre più riscuotendo interesse un processo innovativo chiamato SE-SMR (Sorption Enhanced-Steam Methane Reforming) che combina la SMR e la WGS e la contemporanea reazione di rimozione della CO<sub>2</sub> su solido in un unico stadio. L'impiego di materiali che combinano proprietà catalitiche e capacità adsorbenti può risultare in una migliore prestazione della SE-SMR in termini di efficienza ed economicità. Tuttavia, la preparazione di catalizzatori bifunzionali con elevata stabilità rappresenta uno stadio cruciale per un pieno successo della SE-SMR.

La reazione di reforming del metano (SMR) con vapore in accordo alla seguente reazione:



è endotermica ed è favorita ad alta temperatura e pressione. Questa reazione include la reazione di spostamento del gas d'acqua (WGS) secondo la seguente reazione:



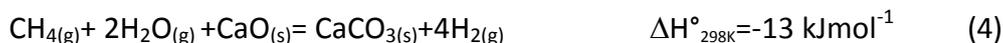
La reazione WGS essendo moderatamente esotermica è favorita a bassa temperatura e pressione. Pertanto la reazione (1) contribuisce maggiormente alla produzione di idrogeno a temperature superiori a 550°C, mentre a basse temperature la reazione (2) tende a dominare.

I catalizzatori svolgono un ruolo significativo nella conversione di CO via WGS e nel reforming del metano con vapore. Come potenziale materiali aventi proprietà catalitiche per il processo SMR vi sono Rh, Ru, Pd, Pt, Co e Ni [1]. Sebbene sia stato ampiamente dimostrato in letteratura che i catalizzatori a base di ossido di nichel (NiO) esplicano un'elevata attività catalitica verso il processo SMR, i catalizzatori con bassa dispersione dell'ossido di nichel presentano una diminuzione di efficienza accompagnata da una precoce de-attivazione del catalizzatore stesso. I catalizzatori impiegati nel processo WGS includono quelli a base di ferro [2]. In un reattore integrato le condizioni operative devono soddisfare contemporaneamente i requisiti necessari sia ad un processo SMR che ad un processo WGS. Recentemente è in auge lo studio di nuovi catalizzatori in grado di convertire il metano con vapore a basse temperature in modo tale che sia anche possibile la conversione di CO a CO<sub>2</sub> attraverso WGS [3]. A tale scopo si deve impiegare un catalizzatore composito che contenga un catalizzatore idoneo per entrambi i processi SRM e WGS allo scopo di produrre idrogeno con elevate rese. Questa soluzione permette di ridurre drasticamente il costo di produzione di idrogeno da combustibili fossili. Sebbene la combinazione di un catalizzatore per la WGS e uno per la SRM in un unico materiale sia un argomento di ricerca mondiale, fino ad ora non è stato trovato un catalizzatore che presenti elevata attività e stabilità di funzionamento efficiente a basse temperature e con un basso rapporto vapore carbonio (S/C) [4].

L'accoppiamento di un sorbente solido, quale l'ossido di calcio CaO, per la rimozione di CO<sub>2</sub> dalla zona di reazione permette di superare il limite termodinamico relativo alla conversione dei reagenti a bassa temperatura sfruttando la seguente reazione di carbonatazione:



In breve, la somma delle reazioni (1)-(3) fornisce la seguente reazione totale:



In base alla reazione (4) è possibile quindi ottenere un gas ad alto contenuto di H<sub>2</sub> (circa 95% su base secca) a relativamente basse temperature di esercizio (450-700°C), eliminando così la necessità di una ulteriore purificazione del gas prodotto. Il concetto di far avvenire la reazione di reforming di idrocarburi, spostamento del gas d'acqua e separazione di CO<sub>2</sub> in un unico reattore è stato proposto da Han e Harrison nel 1994, sebbene il concetto non sia nuovo come esso è stato pubblicato nel 1868 [5].

Un tipico sorbente che può essere impiegato in questo processo deve possedere le seguenti proprietà: i) capacità di adsorbimento selettivo di CO<sub>2</sub> alla temperatura di processo ed in presenza di vapore, CH<sub>4</sub>, CO e H<sub>2</sub>; ii) capacità adsorbente verso la CO<sub>2</sub> alla temperatura operativa di processo; iii) elevate cinetiche di adsorbimento e desorbimento, e iv) alta stabilità termica e ciclica durante le condizioni di processo [6]. I materiali a base di CaO sono stati considerati sorbenti solidi idonei nella cattura della CO<sub>2</sub> a causa delle loro favorevoli proprietà termodinamiche e chimiche. Il principale ostacolo all'uso dell'ossido di calcio come sorbente della CO<sub>2</sub> è rappresentato dalla forte diminuzione della capacità di assorbimento dopo diversi cicli di carbonatazione-calcinazione. La sinterizzazione del sorbente ad alta temperatura è indicato come causa del decadimento delle proprietà di adsorbimento. Un'altra causa può essere correlata alla formazione di uno strato di carbonato di calcio non poroso sul CaO la superficie del grano. Questo fenomeno limita la diffusione di CO<sub>2</sub> al bulk del grano. Così, la reazione esotermica di carbonatazione può essere caratterizzata da due fasi: una fase iniziale di assorbimento CO<sub>2</sub> controllato dalla cinetica che è seguita da una seconda fase più lenta controllata da diffusione di CO<sub>2</sub> in CaO e CaCO<sub>3</sub>. Per ovviare a tale inconveniente è stato proposto negli ultimi anni di incorporare nell'ossido di calcio un materiale inerte in grado di limitare la sinterizzazione delle particelle di sorbente [7]. Recentemente, tra i vari materiali inibitori di sinterizzazione dell'ossido di calcio è stato studiato un materiale di scarto della centrale a carbone, le fly ash, [8].

L'utilizzo di un sorbente per la CO<sub>2</sub> che contiene un catalizzatore di NiO per la SE-SMR è stata ampiamente studiata. In letteratura sono invece scarsi dati riguardanti le prestazioni di un catalizzatore di NiO per la WGS [9].

Nel presente lavoro vengono presentati i risultati relativi alle prestazioni di un materiale combinato a base di CaO supportato su cenosfera e un catalizzatore a base di ossidi di Fe o Ni impiegato in un processo SE-SMR. I materiali CSCM sono stati preparati come ampiamente descritto nel report ENEA RdS/2015/217 [10]. Le condizioni operative adottate nel processo SE-SMR sono state: temperature di esercizio nell'intervallo 550-700°C e pressione atmosferica. Il rapporto vapore/metano è stato fissato a 3. La apparecchiatura sperimentale impiegata per il test di SE-SMR è stata descritta ampiamente nel report ENEA RdS/2015/221 [11]. Il materiale CSCM è stato caratterizzato prima del test SE-SMR mediante analisi TPR (temperature programmed reduction) per elucidare le eventuali proprietà catalitiche.

## 2. PARTE SPERIMENTALE

### 2.1 CAMPIONI

Due campioni di materiale sorbente a base di CaO e cenosfera (50-50%) con un carico del 10% in peso di catalizzatore di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e/o NiO sono stati preparati e caratterizzati come descritto in [10].

## 2.2 CARATTERIZZAZIONI $H_2$ -TPR (Temperature Programmed Reduction)

La riducibilità dei campioni è stata determinata nell'intervallo di temperatura 25-800°C mediante la tecnica della temperatura di riduzione programmata (TPR) utilizzando uno strumento Micromeritics AutoChem 2950. Circa 100 mg di campione sono stati trasferiti in un reattore a forma di U contenente lana di quarzo e pretrattati passando una corrente di gas di Argon alla velocità di flusso di  $50 \text{ ml min}^{-1}$  attraverso il letto di catalizzatore per 30 min a 300°C e raffreddato poi a temperatura ambiente. Una corrente gassosa costituita da 5%  $H_2/Ar$  è stata fatta passare attraverso il letto del catalizzatore a velocità di flusso di  $50 \text{ ml min}^{-1}$ , mentre la temperatura è stata innalzata a 800°C a velocità di riscaldamento di  $5^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . Il segnale è stato registrato mediante un rivelatore TCD (thermal conductivity detector). È stata utilizzata una trappola fredda per condensare il vapore formato evitando così che entri nel rivelatore.

## 2.3 TEST SE-SMR

I test SE-SMR che impiegano i materiali CSCM sono stati eseguiti mediante un'apparecchiatura messa a punto presso i laboratori ENEA e dettagliatamente descritta in [11]. In breve, il micro reattore è stato caricato con circa 100 mg di campione e trasferito nel forno verticale. La temperatura del micro reattore è stata innalzata sotto corrente gassosa di  $N_2$ . In condizioni di isothermicità è stato introdotto nel flusso gassoso una corrente di metano e di vapore acqueo con rapporto  $H_2O/CH_4$  uguale a 2. In queste condizioni la reazione viene fatta avvenire per 30 minuti. La reazione SE-SMR è stata studiata nell'intervallo di temperatura 550-675°C a pressione atmosferica.

# 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

## 3.1 $H_2$ -TPR

In fig. 1 sono riportate le curve  $H_2$ -TPR ottenute in ambiente riducente di idrogeno nell'intervallo di temperature 30-900°C per il catalizzatore  $Fe_2O_3/50CaO-50$ cenosfera e  $NiO/50CaO-50$ cenosfera. Per una valutazione di confronto sono state riportate nella figura 1 le curve  $H_2$ -TPR dell'ossido di ferro ( $Fe_2O_3$ ) e dell'ossido di nichel. Per l'ossido di ferro supportato sul sorbente  $CaO$ -cenosfera una temperatura di riduzione ad alta temperatura è stata osservata sulla curva TPR vale a dire a 720°C. La curva  $H_2$ -TPR dell'ossido di ferro puro presenta invece un picco di riduzione a temperature notevolmente più basse quale ad esempio 450°C. Questo risultato indica che la preparazione del catalizzatore di ossido di ferro supportato sul sorbente  $CaO$ -cenosfera (50-50%) secondo il metodo descritto in [10] dà luogo ad una forte interazione tra il catalizzatore ed il supporto, probabilmente con l'ossido di calcio, tale che previene una sua partecipazione come catalizzatore durante la SMR. Inoltre questo risultato può pregiudicare la capacità adsorbente del sorbente a base di calcio poiché esso è sottratto dalla reazione con l'ossido di ferro. Mentre per il catalizzatore di  $NiO$  supportato sul sorbente  $CaO$ -cenosfera (50-50%) la curva  $H_2$ -TPR mostra due picchi di riduzione dell'ossido di nichel, uno a 474°C e l'altro a più alte temperature, vale a dire a 761°C. Il picco di riduzione ad alte temperature sta ad indicare una forte interazione del catalizzatore con il sorbente, sebbene il picco di riduzione a bassa temperatura sta ad indicare una debole interazione tra catalizzatore e supporto.

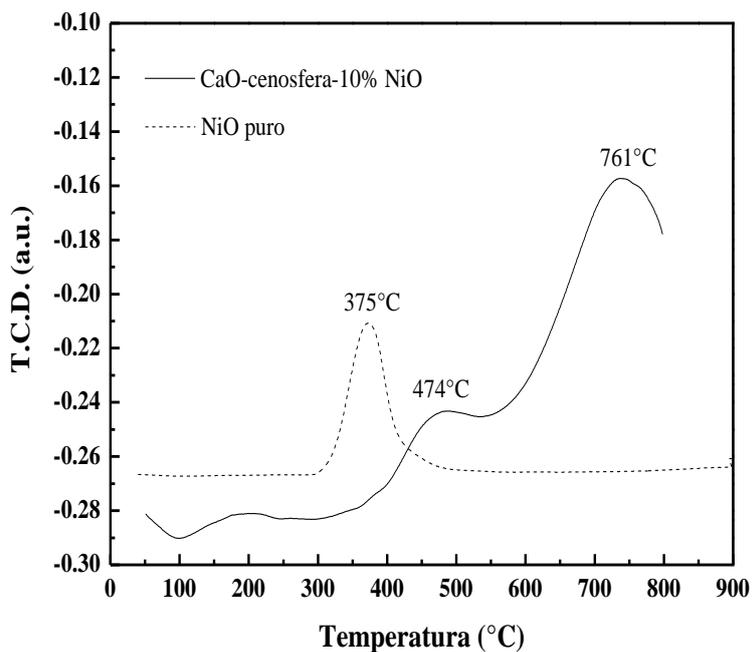
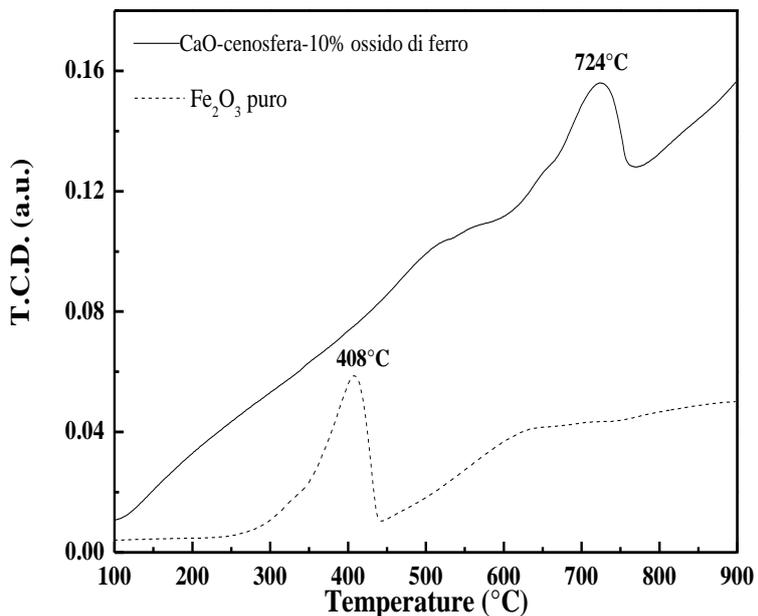


Figura 1. Curve TPR dei catalizzatori di ossido di ferro e di NiO supportati su CaO-cenosfera (50-50%). Per confronto sono state riportate le curve di riduzione di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiO puri.

### 3.2 TEST SE-SMR

L'attività catalitica nella produzione di idrogeno attraverso la SE-SMR del materiale CSCM basato su CaO-cenosfera(50-50%)-10% ossido di ferro è stata studiata in funzione della temperatura nell'intervallo di temperatura 550-675°C. La temperatura è stata aumentata di 25°C in presenza del gas di trasporto N<sub>2</sub> alla velocità di riscaldamento di 5°Cmin<sup>-1</sup>. I risultati (non mostrati qui) indicano che la conversione del metano avviene a livelli al di sotto del limite di

rivelabilità della strumentazione analitica a 675°C e per un rapporto vapore/metano fissato a 2. Pertanto è plausibile affermare che nelle condizioni operative adottate per la SE-SMR del presente lavoro il materiale CSCM a base di ossido di ferro e sorbente a base di CaO non presenta attività catalitica. In Fig.2 l'attività catalitica della SE-SMR del materiale CSCM a base di CaO-cenosfera(50-50%)-10%NiO è mostrato in funzione della temperatura nell'intervallo di temperatura 550-675°C a pressione ambiente. E' evidente come in termine di prestazione della SE-SMR la percentuale di H<sub>2</sub> prodotta su base secca e libera da gas inerte sia superiore al 60%. . La stabilità del catalizzatore CaO-cenosfera-10%NiO durante la reazione SRM a 675°C è stata valutata successivamente. La conversione del metano a CO e CO<sub>2</sub> è selettiva e la produzione di H<sub>2</sub> in un periodo di tempo di 30 min è visualizzata in Fig. 3. Come si può notare la conversione del metano e la produzione di idrogeno con catalizzatore CaO-cenosfera(50-50%)-10%NiO è stabile nei primi 15 minuti, dopo di che si assiste ad una de-attivazione del catalizzatore come indicato dalla diminuzione di conversione del metano.

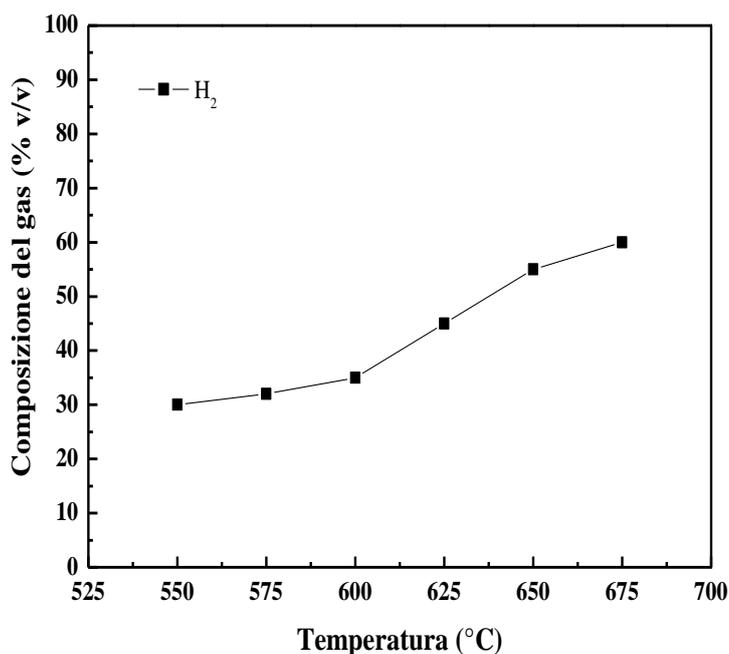


Figura 2. Effetto della temperatura sulla composizione del gas durante SE-SMR con materiale CSCM CaO-cenosfera(50-50%)-10%NiO.

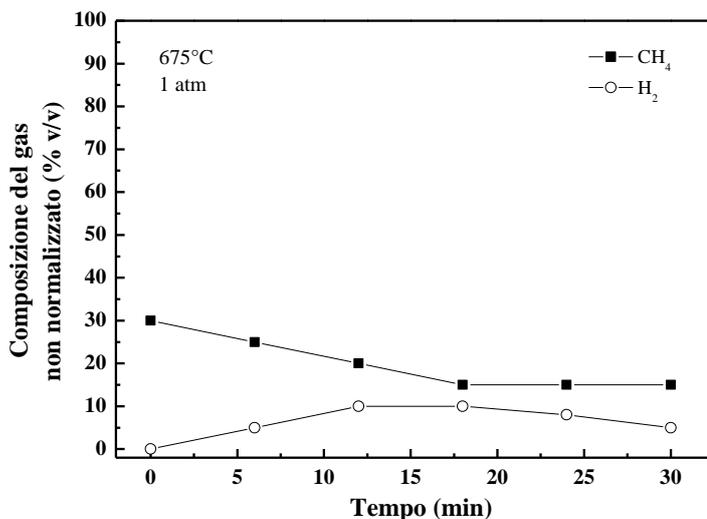


Figura 3. Composizione del gas in funzione del tempo durante la SE-SMR con materiale CSCM CaO-cenosfera(50-50%)-10%NiO.

#### 4. CONCLUSIONI

Due materiali combinati CSCM (Combined Sorption Catalytic Material) sono stati preparati impiegando due catalizzatori a base di ossido di ferro e ossido di nichel e un materiale sorbente a base di CaO-cenosfera(50-50%). I suddetti materiali CSCM sono stati impiegati nella produzione di idrogeno attraverso il processo SE-SMR (sorption enhanced-steam methane reforming). L'attività catalitica misurata in termini di conversione del metano nell'intervallo di temperatura 550-675°C a pressione atmosferica e con rapporto H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> uguale a 2 è stata non soddisfacente per il materiale CSCM costituito da CaO-cenosfera(50-50%)-10% ossido di ferro. La reazione WGS non avviene nelle condizioni operative adottate per la SMR. L'analisi TPR ha messo in evidenza l'insorgere di una interazione chimica tra il catalizzatore a base di ferro e il sorbente a base di ossido di calcio durante la sua preparazione, precludendo così l'impiego del catalizzatore nella reazione WGS. Al contrario, il materiale CSCM costituito da un catalizzatore di ossido di nichel e di un sorbente a base di CaO mostra migliori prestazioni catalitiche raggiungendo a 675°C una resa di H<sub>2</sub> prodotto pari al 60% v/v su base secca. Tuttavia la stabilità del materiale CSCM in un periodo di 30 minuti non è stata soddisfacente, poiché essa inizia a decadere dopo 15 minuti di operatività.

Future attività sono previste per adeguare il micro-reattore alle condizioni operative di un processo SE-WGS (Sorption Enhanced Water Gas Shift) attraverso l'uso di materiale combinato Ca/Fe in cui parte del Fe risulta disponibile come agente catalizzatore.

Risultati promettenti ed incoraggianti sono stati ottenuti in [12] in cui è stato utilizzato materiale Ca/Fe in sperimentazioni di CO-shift con separazione contemporanea di CO<sub>2</sub>.

## Riferimenti bibliografici

1. P.W. Farnell, Engineering Aspects of Hydrocarbon Steam Reforming Catalysts, *Top Catal* (2016) 59:802–808.
2. S. Natesakhawat, X. Wang, L. Zhang, U.S. Ozkan, Development of chromium-free iron-based catalysts for high-temperature water-gas shift reaction, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 260 (2006) 82–94.
3. Trevor L. LeValley, Anthony R. Richard, Maohong Fan, Development of catalysts for hydrogen production through the integration of steam reforming of methane and high temperature water gas shift, *Energy* 90 (2015) 748-758.
4. K.B. Lee, M.G. Beaver H.S. Caram, S. Sircar, Reversible Chemisorbents for Carbon Dioxide and Their Potential Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 ( 2008) 8048-8062.
5. D. P. Harrison, Sorption-Enhanced Hydrogen Production: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 6486–6501.
6. M.H. Halabi, M.H.J.M. de Croon, J. van der Schaaf, P.D. Cobden, J.C. Schouten, A novel catalyze sorbent system for an efficient H<sub>2</sub> production with in-situ CO<sub>2</sub> capture, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 4987-4996.
7. Z. Li, N. Cai, Y. Huang, H. Han, Synthesis, Experimental Studies, and Analysis of a New Calcium-Based Carbon Dioxide Absorbent, *Energy & Fuels* 19 (2005) 1447-1452.
8. F. Yan, J.Jiang, M. Zhao, S. Tian, K. Li, T. Li, A green and scalable synthesis of highly stable Ca-based sorbents for CO<sub>2</sub> capture, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 7966–7973.
9. A.F. Cunha, M.N. Moreira, A.M. Ribeiro, A.P. Ferreira, J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues, How to overcome the water-gas-shift equilibrium using a conventional nickel reformer catalyst, *Energy Technology*, 3 (2015) 1205-1216.
10. G. Vanga, S. Stendardo, “Sintesi, caratterizzazione di un materiale bi-funzionale, sorbente e catalizzatore a base di CaO/Fly Ash/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> “.Ricerca di sistema Report RdS/PAR2015/220.
11. S. Scaccia, L. Pagliari, M. Nobili, S. Cassani, A. Grasso, “Studio di processi innovativi SER (sorption enhanced reaction) per la produzione di gas di sintesi ad alto contenuto di H<sub>2</sub> mediante reforming con vapore del metano (SMR) e spostamento del gas d’acqua (WGS)”. Ricerca di sistema Report RdS/PAR2015/221.
12. Umberto Pasqual Laverdura, Leucio Rossi, Katia Gallucci, Ilaria Aloisi, Fabiola Ferrante, Pier Ugo Foscolo. Sorbenti solidi a base di CaO nella tecnologia CaL per la separazione della CO<sub>2</sub> ad alta temperatura. Ricerca di sistema RdS Report RdS/PAR2015/219.