



## Ricerca di Sistema elettrico

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)

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)

S. Scaccia, L. Pagliari, M. Nobili, S. Cassani, A. Grasso (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 CO<sub>2</sub> 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.....	7
2.2 TEST SE-SMR.....	7
3. RISULTATI E DISCUSSIONE.....	10
3.1 TEST SE-SMR.....	10
4. CONCLUSIONI.....	12
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	12

**Sommario.** Un sorbente naturale, quale la dolomite calcinata, è stato miscelato con un catalizzatore a base di NiO preparato in casa per migliorare la reazione di SMR (reforming del metano con vapore) e WGS (spostamento di gas d'acqua) mediante cattura della CO<sub>2</sub> a temperature operativa relativamente basse (550-675°C). Questa tecnica di assorbimento innovativa rende l'uso di catalizzatori a base di Ni attraente anche per la reazione di WGS e adatto alla regolazione del rapporto di idrogeno in flussi di gas di sintesi. I risultati della sperimentazione mostrano che l'impiego di un sorbente naturale introdotta durante la reazione SMR può aumentare notevolmente il processo. L'elevata purezza di idrogeno (resa di H<sub>2</sub> intorno all'80 %) è stato ottenuto a temperatura di 550-675°C, la quale è inferiore a quelle utilizzate senza sorbente. Il rapporto in peso NiO/CaO è stato di 0.2, mentre la reazione è stata eseguita con un rapporto vapore/CH<sub>4</sub>=2. La durata di funzionamento del processo per la produzione di idrogeno ad elevata purezza è stata di 30 minuti durante i quali è stata verificata la stabilità dei materiali.

## 1. Introduzione

Il consumo del combustibile H<sub>2</sub> ammonta mondialmente a più di 50 milioni di tonnellate annue dovuto al suo impiego in processi chimici come la sintesi dell'ammoniaca e del metanolo e nella raffinazione del petrolio. Più dell'80% di H<sub>2</sub> consumato viene prodotto mediante un processo commerciale noto come reforming con vapore del naturale metano (Steam Methane Reforming, SMR):



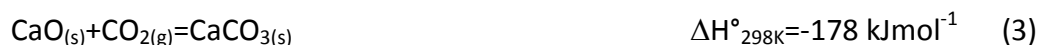
La reazione SMR è endotermica e favorita ad alta temperatura e pressione. Questa reazione è accompagnata dalla reazione di spostamento del gas d'acqua (Water Gas Shift, WGS):



la quale essendo moderatamente esotermica è favorita a bassa temperatura e pressione influenza fortemente la SMR. La conversione e la produzione di H<sub>2</sub> è limitata termodinamicamente. Le reazioni SMR e WGS sono attivate da un catalizzatore, in genere a base di ossidi di Ni e Fe, rispettivamente. Il prodotto riformato necessita di un ulteriore stadio di purificazione per ottenere un flusso di gas altamente puro in H<sub>2</sub> (> 95%) come richiesto in molte operazioni di raffinaria.

Un processo innovativo per la produzione di un gas di sintesi ad alto contenuto di H<sub>2</sub> è rappresentato dall'assorbimento di un prodotto di reazione su solido durante il processo, denominato sorption enhanced reaction (SER). Questo concetto appare nella letteratura scientifica per la prima volta nel 1868. Il concetto di SER sfrutta il principio di Le Chatelier, in base al quale l'equilibrio di reazione viene spostato mediante la rimozione in situ di un qualsiasi prodotto di reazione per favorire l'aumento della conversione di reagente. Pertanto, se la CO<sub>2</sub> generata dal processo di steam reforming è separata dalla fase gassosa utilizzando un accettore solido come l'ossido di calcio (CaO), la produzione di H<sub>2</sub> potrebbe essere aumentata portando a completamento le reazioni (1) e (2). Il rinnovato interesse per la SER in queste ultime due decadi è scaturito dalla esigenza di produrre H<sub>2</sub> da reazioni di reforming di idrocarburi ad elevata purezza per uso in dispositivi elettrochimici (celle a combustibile a basse temperature).

Han e Harrison [1] hanno proposto reattori a letto fisso che impiegano un sorbente solido di CaO per la rimozione di CO<sub>2</sub> dalla zona di reazione per superare il limite termodinamico relativo alla conversione dei reagenti a bassa temperatura mediante la reazione di carbonatazione:



La somma delle reazioni (1)-(3) fornisce la seguente reazione:



In base alla reazione (4) è possibile ottenere un gas ad alto contenuto di H<sub>2</sub> (circa 95% su base secca) a relativamente basse temperature (450-750°C), eliminando la necessità di ulteriore purificazione del gas prodotto.

Sebbene il processo SE-SMR elimina la necessità di un stadio di purificazione del gas prodotto, questo tipo di processo genera un costo aggiuntivo dovuto alla necessità di rigenerare il sorbente. Pertanto i vantaggi ottenuti dalla scelta di una tecnologia SE-SMR in termini di costi di

investimento devono essere bilanciati dal costo rappresentato dalla rigenerazione del sorbente. Il sorbente scelto deve essere capace di assorbire la CO<sub>2</sub> alle temperature operative di 450-750°C. L'ossido di calcio derivante da minerali naturali che sono abbondanti in natura e a basso costo soddisfa in maniera sufficiente questo requisito. Questi materiali presentano però lo svantaggio di perdere rapidamente capacità di assorbimento della CO<sub>2</sub> quando vengono sottoposti ciclicamente a reazioni di carbonatazione/calcinazione. E' stato dimostrato che una loro mescolanza con un materiale inerte quale MgO può alleviare tale svantaggio [2].

Le condizioni operative in cui opera un catalizzatore in un processo convenzionale di reforming sono notevolmente differenti di quelle usate nella tecnologia SE-SMR. Il catalizzatore in un processo SE-SMR viene esposto ad una riduzione quando si produce H<sub>2</sub>, ma tale riduzione viene soppressa in presenza di vapore in eccesso.

Recentemente, sono in fase di studio materiali bifunzionali che combinano proprietà catalitiche e capacità adsorbente a livello di particelle per superare questi limiti. Materiali fabbricati in un unico core permettono di aumentare le loro prestazioni sia in termini di maggiore stabilità del catalizzatore e di minor decadimento del sorbente dovuto ad una maggiore diffusione dei gas che devono interagire con le particelle solide. La sintesi di materiali bifunzionali comporterebbe in ogni caso un ulteriore costo aggiuntivo per soddisfare le esigenze di un impianto su scala industriale [3].

Nel presente lavoro le prestazioni di un processo innovativo SE-SMR è stato studiato sperimentalmente mediante l'impiego di un materiali costituito da un catalizzatore a base di Ni e un sorbente per la produzione efficiente di H<sub>2</sub> con contemporanea cattura di CO<sub>2</sub>. In particolare è stato scelto come sorbente solido un minerale a base di Ca e Mg, la dolomite. Mentre come catalizzatore è stato impiegato un catalizzatore di Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparato in casa. Le condizioni operative adottate sono state temperature di esercizio nell'intervallo 550-675°C a pressione atmosferica e rapporto molare H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> uguale a 2. Infine, viene descritto la apparecchiatura sperimentale utilizzato durante il test di SE-WGS e SMR realizzato presso i laboratori ENEA.

## 2. PARTE SPERIMENTALE

### 2.1 CAMPIONI

Un sorbente naturale quale la dolomite (Biella, TO), preventivamente calcinata a 900°C in aria per 2 h, è stato minuziosamente miscelato con un catalizzatore di NiO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparato in casa [3] in mortaio di agata. Il rapporto in peso di NiO/CaO è stato di 0.2.

### 2.2 TEST SE-SMR

**2.2.1. Apparecchiatura sperimentale.** I test di SE-SMR sono stati condotti mediante una apparecchiatura sperimentale realizzata presso i laboratori ENEA. In breve, un tubo in acciaio inossidabile 316L a forma di U è stato impiegato come microreattore (Micromeritics). Il microreattore è stato allocato in un forno tubulare riscaldato elettricamente (Thermolyne) in posizione verticale riscaldato alla velocità di 5°Cmin<sup>-1</sup>. Sono state usate due termocoppie di tipo K: la prima è stata inserita all'interno nel microreattore appena sopra il letto fisso per monitorare online la temperatura del campione; la seconda termocoppia è stata inserita esternamente al microreattore. I flussi di gas sono stati controllati mediante flussimetri a rotometro. Il flusso totale di CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> è stato di 100 mL min<sup>-1</sup>. Il vapore è stato generato mediante evaporazione del flusso d'acqua deionizzata introdotto mediante pompa peristaltica (Shimadzu) in un tubo in acciaio elettricamente riscaldato a 180°C (M&C TechGroup). Il vapore è stato miscelato con il flusso di N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> prima di entrare nel reattore. La quantità di vapore acqueo nel flusso di gas è stato determinato previamente mediante analisi FTIR. All'uscita del reattore il vapor d'acqua non reagito è stato condensato mediante un sistema di condensazione Peltier prima dell'ingresso del flusso di gas nell'analizzatore analitico (gascromatografo). L'analisi quantitativa del flusso gassoso è stata eseguita in tempo reale.

### 2.2.2 Strumentazione analitica

**Gascromatografo (GC).** È stato impiegato un gascromatografo (Agilent 6850) equipaggiato di rivelatore a TCD e dotato di due colonne collegate in serie, vale a dire, Molesieve 5Å per i gas permanenti (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, e CH<sub>4</sub>) e Hayesep Q per la CO<sub>2</sub>. La quantificazione è stata eseguita mediante software GC Chemstation (Agilent) secondo il metodo predefinito. Il GC è stato calibrato con gas standard (Air Liquid, France) fornito da bombole ad alta pressione. Il volume di gas in percentuale è dato dal rapporto tra la zona di picco del campione e quella riferimento.

**Analizzatore portatile FTIR.** L'analizzatore è basato su un FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) a bassa risoluzione (4 cm<sup>-1</sup>) (Gasmeter DX-4000 C) dotato di una cella, linea di trasferimento riscaldata, e sonda portatile riscaldata. Software CALCMET è stato utilizzato per l'identificazione e la quantificazione dei composti. Lo strumento è stato tarato in fabbrica per la determinazione di specie come H<sub>2</sub>O (0-40% v/v) con errore del 2%. Gli spettri IR sono stati raccolti e memorizzati sul disco rigido dell'analizzatore, insieme con le concentrazioni informazioni. Questo ha permesso il controllo possibile sovrapposizione spettrale.

### 2.2.3. Procedura sperimentale

Circa 100 mg di materiale bifunzionale a base di dolomite e catalizzatore NiO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sono stati introdotti nel microreattore, dove è stata inserita previamente lana di quarzo. Uno step di pre-riduzione è stata scelto per ridurre NiO a Ni metallico e produrre un catalizzatore attivo. Questo è stato eseguito sottoponendo il catalizzatore in corrente di H<sub>2</sub>(5%)-Ar(95%) alla temperatura di 700°C per 2 h. La sperimentazione di SE-SRM è stata condotta a pressione atmosferica e isotermicamente nell'intervallo di temperatura 550-675°C. La concentrazione dei gas è stata calcolata privo della presenza di vapore.











Figura 1. Immagini della apparecchiatura sperimentale per il test SE-SMR.

### 3. Risultati e discussione

In Figura 1 è mostrato l'andamento di  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , e  $CO$  presenti nel flusso di gas in uscita dal microreattore in funzione del tempo a temperatura di  $675^\circ C$  a pressione atmosferica impiegando il materiale bi funzionale  $NiO-\gamma-Al_2O_3$ /dolomite calcinata nelle condizioni di gas in entrata di 20/80 v/v  $CH_4/N_2$  e un rapporto  $H_2O/CH_4$  uguale a due. Il processo SE-SMR consiste nell'assorbimento di  $CO_2$  sulla dolomite calcinata e il reforming del metano con vapore catalizzata dal nichel metallico supportato su allumina. Un vantaggio della SE-SMR nel caso di reforming del metano con vapore è l'utilizzo di condizioni di esercizio più blande rispetto a quelle di un processo convenzionale (temperature di  $800^\circ C$  e alte pressioni). In questo processo il problema della formazione di coke sulla superficie del catalizzatore di nichel responsabile della perdita delle sue proprietà catalitiche viene notevolmente alleviato. La curva può essere divisa in tre zone denominate pre-breakthrough, breakthrough, e post-breakthrough. Nella prima zona di pre-breakthrough si ha il massimo di concentrazione di  $H_2$  prodotto dovuto alla presenza del sorbente solido che cattura la  $CO_2$  prodotta dalla reazione (2) la quale è a sua volta catalizzata dalla presenza di  $NiO-\gamma-Al_2O_3$ . La seconda zona di breakthrough corrisponde all'inizio di diminuzione della concentrazione di  $H_2$  dovuto all'inizio di perdita di capacità del sorbente solido ed infine mentre la terza zona di post-breakthrough corrisponde alla completa saturazione del sorbente solido e la produzione di  $H_2$  avviene senza assorbimento. L'andamento della concentrazione di  $CO_2$  e  $CO$  è opposto avendosi un aumento rispettivamente del 5 e 3%. In figura 2 è mostrato l'effetto

della temperatura sulla composizione del gas normalizzato. Come si può vedere al crescere della temperatura aumenta la resa di H<sub>2</sub> prodotto nella SE-SMR. Una resa di H<sub>2</sub> prodotta nella SE-SMR intorno all'80% è raggiunta alla temperatura di 675°C.

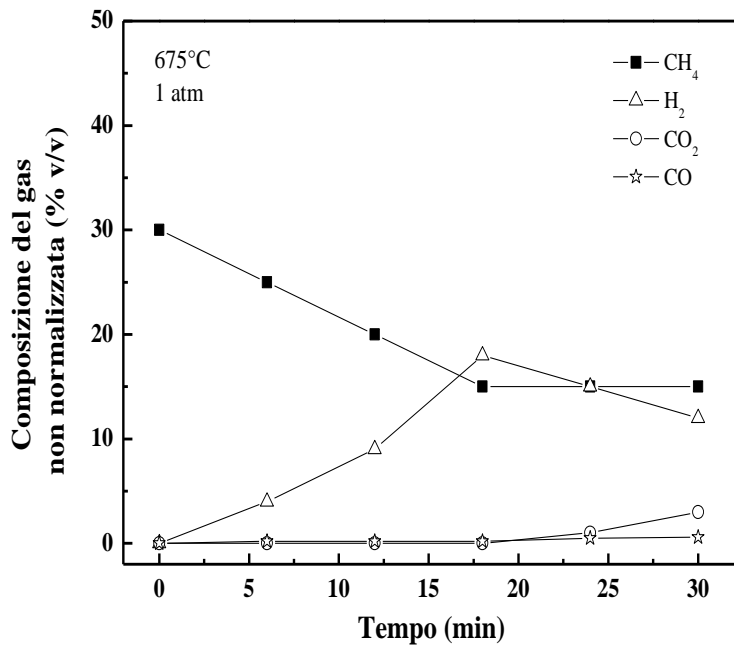


Figura 1. Composizione del gas in uscita al microreattore in funzione del tempo.

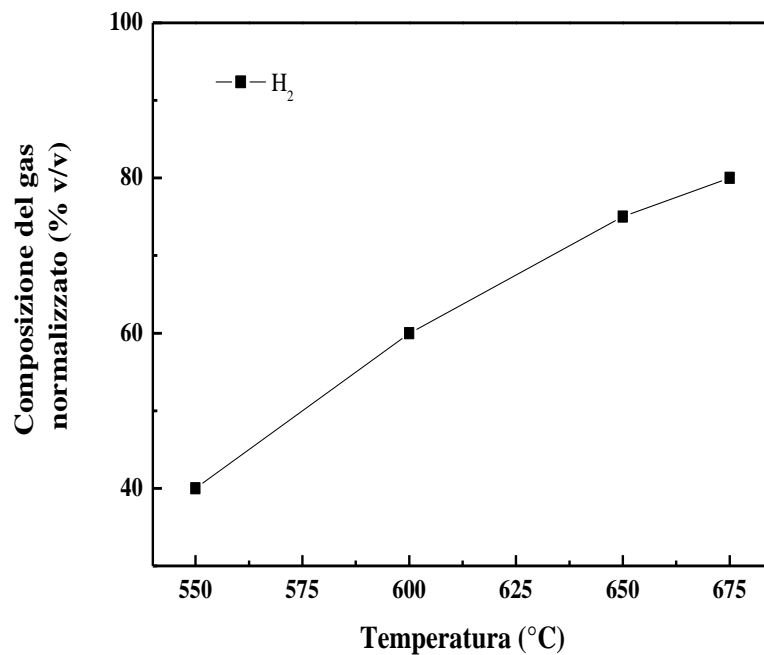


Figura 2. Effetto della temperatura sulla composizione del gas durante SE-SMR.

## 4. Conclusioni

Un materiale bi-funzionale basato su dolomite calcinata e un catalizzatore di NiO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparato in casa [3], è stato impiegato in test di SE-SMR nell'intervallo di temperatura 550-675°C a pressione atmosferica. La apparecchiatura sperimentale per il test SE-SMR è stata realizzata presso i laboratori ENEA. I risultati ottenuti confermano la idoneità del processo SE-SMR nella produzione di H<sub>2</sub> da gas naturale con elevate rese rispetto ad un processo tradizionale di SMR.

## Riferimenti bibliografici

1. C. Han, D.P. Harrison, Simultaneous shift reaction and carbon dioxide separation for the direct production of hydrogen, *Chem.Eng.Sci.*, 49 (1994) 5875–5883.
2. D.P. Harrison, Sorption-enhanced hydrogen production: a review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 6486–6501.
3. G. Vanga, S. Scaccia, Thermal decomposition of pure nickel nitrate hexahydrate and dried impregnated nickel nitrate on SiC and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports, submitted to *Thermochimica Acta*.