



Ricerca di Sistema elettrico

SVILUPPO DI PROCESSI INTENSIVI PER PRODUZIONE DI H₂ PURO MEDIANTE PROCESSO CATALITICO DI “WATER GAS SHIFT” SU $FE_2O_3-\gamma-AL_2O_3/CAO-CFA$

Silvera Scaccia, Giuseppina Vanga

Report RdS/PAR2017/203

SVILUPPO DI PROCESSI INTENSIVI PER PRODUZIONE DI H₂ PURO MEDIANTE PROCESSO CATALITICO DI “WATER GAS SHIFT” SU FE₂O₃- γ -AL₂O₃/CAO-CFA

Silvera Scaccia, Giuseppina Vanga (DTE-PCU-IPSE ENEA)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Tecnologie per l'impiantistica energetica 'low carbon'

Progetto: Polo Tecnologico del Sulcis: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon' e Edifici ad energia quasi Zero (nZEB)"

Parte A1: Tecnologie per impiantistica energetica 'Low carbon' - Tecnologie E Processi per la cattura della CO₂ e produzione di energia elettrica 'low carbon'

Obiettivo: c.1 Materiali 'low cost' e innovativi per la cattura della CO₂ e produzione di H₂

Responsabile del Progetto: F.R. Picchia, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PARTE SPERIMENTALE.....	7
2.1 CAMPIONI.....	7
2.2 PREPARAZIONE CATALIZZATORE.....	7
2.3 PREPARAZIONE PELLETTI DI $\text{CaO-CFA/Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7
2.4 CARATTERIZZAZIONE CATALIZZATORE.....	7
2.5. TEST SE-WGS.....	7
2.5.1. STRUMENTAZIONE ANALITICA.....	7
2.5.2. APPARECCHIATURA SPERIMENTALE.....	7
2.5.3. PROCEDURA SPERIMENTALE.....	8
3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	9
4 CONCLUSIONI.....	12
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	12

Sommario

Sommario. Nel presente lavoro vengono riportati i risultati sperimentali riguardanti lo studio di processi intensivi (sorption enhanced reaction, SE) per la produzione di H₂ ad elevata purezza mediante il processo di spostamento del gas d'acqua (*water gas shift*, WGS) con simultanea cattura della CO₂. Nelle prime due annualità del triennio PAR2015-2017 sono state studiate le proprietà di cattura della CO₂ di sorbenti solidi sintetici quali CaO supportato su cenosfere di Coal Fly Ash (CFA) da impiegare insieme ad un catalizzatore di Ni/ γ -Al₂O₃ in processi intensivi di reforming del metano con vapore (*steam methane reforming* SESRM) [1, 2]. Nella terza annualità e' stato invece preparato un catalizzatore a base di ferro supportato su allumina (Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃) per essere impiegato in un processo WGS ad alta temperatura (HTWGS). Il processo intensivo di WGS è stato studiato mediante miscela compattata di CaO/CFA con il catalizzatore a base di ferro. I risultati della sperimentazione hanno mostrato che è possibile ottenere un flusso gassoso di H₂ ad elevata purezza (>80% v/v su base secca) e bassa concentrazione di CO₂ e CO mediante un processo SEWGS a temperatura di esercizio di 600°C e rapporto vapore/CO uguale a 2.

1 Introduzione

L'utilizzo dell'idrogeno come combustibile per la produzione di energia elettrica rappresenta una soluzione conveniente ai problemi ambientali essendo l'acqua l'unico prodotto di rilascio quando l'idrogeno viene bruciato. Inoltre, l'idrogeno mostra il più alto valore calorifico per massa tra tutti i combustibili chimici. L'idrogeno viene usualmente impiegato per varie applicazioni industriali, ad esempio processi chimici come la sintesi dell'ammoniaca, dell'urea e del metanolo, e per il miglioramento del petrolio grezzo mediante processi di idrocracking. Un metodo di produzione dell'idrogeno come vettore energetico è basato sul trattamento del gas di sintesi (syngas), proveniente dalla gassificazione di materie prime carboniose quali carbone e biomassa, mediante il processo di spostamento del gas d'acqua (in inglese *water gas shift*, WGS).

Nella reazione WGS il vapore e il monossido di carbonio reagiscono per produrre idrogeno e anidride carbonica:

REAZIONE DI WGS



la reazione (1) essendo moderatamente esotermica è favorita a bassa temperatura, mentre è cineticamente favorita ad alte temperature ma non è influenzata dalle variazioni di pressione. La conversione e produzione di H₂ è però limitata sermo dinamicamente. La reazione WGS è un processo importante per produrre idrogeno senza CO o per regolare il rapporto H₂/CO nel syngas. L'aggiustamento di tale rapporto è particolarmente richiesto nella sintesi del metanolo. La reazione di WGS è attivata da un catalizzatore, in genere a base di ossidi di metalli di Fe che opera nell'intervallo di temperatura 300-500°C: si parla di WGS ad alta temperatura (HTWGS). Il prodotto riformato necessita però di un ulteriore stadio di purificazione a più basse temperature (LTWGS) impiegando catalizzatori di ossidi misti di Cu, Al, e Zn. Per ottenere un idrogeno ad elevata purezza (>95%) è necessario rimuovere i sottoprodotti di CO₂ e i gas di alimentazione non reagiti attraverso ulteriori processi di separazione come l'adsorbimento a pressione oscillante (PSA). Il recupero di H₂ di un processo PSA è tipicamente del 75-90% poiché una parte dell' H₂ prodotto viene utilizzata per rigenerare l'adsorbente nel processo ciclico del PSA. Pertanto, una quantità considerevole di H₂ prodotta a monte della WGS viene persa.

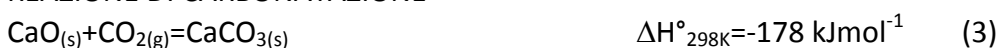
Recentemente, è stato dimostrato che le prestazioni del processo WGS possono migliorare significativamente applicando il concetto di reazione "potenziata" dall'assorbimento di CO₂ [3]. In base a tale concetto la reazione WGS e la rimozione di CO₂ per assorbimento avvengono simultaneamente in un singolo stadio. Il concetto di SER è stato applicato e studiato nella reazione di reforming del metano con il vapore, la quale è anche accompagnata dalla reazione WGS:

REAZIONE DI STEAM REFORMING

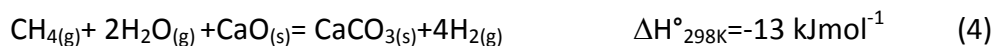


Han e Harrison [4] hanno proposto reattori a letto fisso che impiegano un sorbente solido di CaO per la rimozione di CO₂ dalla zona di reazione per superare il limite termodinamico relativo alla conversione dei reagenti a bassa temperatura mediante la reazione di carbonatazione:

REAZIONE DI CARBONATAZIONE



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



In base alla reazione (4) è possibile ottenere un gas ad alto contenuto di H₂ (circa 95% su base secca) a relativamente basse temperature (450-750°C), eliminando la necessità di ulteriore purificazione del gas prodotto.

La reazione SEWGS (in inglese *sorption enhanced water gas shift*) combina la reazione (1) e (3) per produrre un flusso gassoso arricchito in H₂ in accordo al principio di Le Chatelie. In base a tale principio la reazione di equilibrio viene spostata con la rimozione in situ di un qualsiasi prodotto di reazione per favorire l'aumento della conversione di reagente. Pertanto la produzione diretta di idrogeno ad elevata purezza e ad alta temperatura avviene in un processo compatto, senza necessità di ulteriore stadio di purificazione. Diversi studi hanno evidenziato nell'ossido di calcio (CaO) l'accettore di CO₂ termodinamicamente favorevole poiché fornisca elevati rendimenti di H₂.

Sebbene il processo SEWGS elimina la necessità di uno 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 SEWGS 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 CO₂ 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 CO₂ quando vengono sottoposti ciclicamente a reazioni di carbonatazione/calcinazione. Nel triennio PAR2015-2017 è stata oggetto di studio la sintesi di sorbenti solidi di CO₂ a base di CaO [5].

Tra i catalizzatori a basi di ferro impiegati per la reazione WGS ad alta temperatura quelli senza la presenza di cromia (Cr₂O₃), la quale ha un effetto stabilizzante ma presenta problemi ambientali e di sicurezza, hanno recentemente riscosso un notevole interesse. Soprattutto i catalizzatori a base di Fe e Al hanno suscitato particolare interesse in letteratura [6]. Ossidi di ferro dispersi su supporto inerte vengono studiati per evitare il problema della sinterizzazione e perdita di area superficiale di Fe₃O₄ (magnetite), la quale rappresenta la fase attiva del catalizzatore durante la HTWGS. Inoltre è stato osservato che il catalizzatore di Fe₂O₃ (ematite) supportato su diversi materiali quali grafite, MCM-41 riduceva più facilmente a Fe₃O₄ [7].

Nel presente lavoro è stato preparato un catalizzatore di Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ mediante il metodo di impregnazione ad umido e successivamente caratterizzato mediante XRD, TG/DTG, analisi e TPR. Il catalizzatore è stato poi miscelato minuziosamente con un sorbente solido a base di CaO supportato su cenosfere di Coal fly ash (CFA) [5] e compattato fisicamente a forma di pellet. Infine, il materiale bi-funzionale è stato testato in un processo SEWGS. Le condizioni operative adottate sono state temperature di esercizio nell'intervallo 500-650°C a pressione atmosferica e rapporto molare H₂O/CO uguale a 2.

2 PARTE SPERIMENTALE

2.1 CAMPIONI

Il sorbente solido utilizzato, un materiale a base di CaO e cenosfere di CFA, è stato preparato come descritto in [4]. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) è stato usato come precursore del catalizzatore di ossido di ferro. L'ossido di ferro impiegato come materiale di riferimento è stato ottenuto per decomposizione termica del nitrato di ferro.

2.2. PREPARAZIONE CATALIZZATORE

Il catalizzatore di $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ è stato preparato mediante un metodo di impregnazione ad umido. In particolare 1,0 grammo di materiale di supporto di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ è stato trasferito in una soluzione acquosa di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sotto agitazione magnetica per una notte e successivamente mediante sonicazione per 3 h. Quindi, la sospensione è stata essiccata in un mantello riscaldante a 80 ° C. La risultante slurry è stata ripresa con 5 mL di 2-propanolo, nuovamente flussato per tre giorni ed essiccato a 100 ° C. Infine, il campione è stato calcinato mediante riscaldamento termico in un forno tubolare (Thermolyne) fino a 500 °C a 10 °C min⁻¹ velocità di riscaldamento in aria statica, mantenuto alla temperatura finale per 3 ore e raffreddato a temperatura ambiente. Il contenuto di Fe_2O_3 sul supporto è stato del 10% in peso come confermato dall'analisi chimica (spettrometria ad assorbimento atomico). Il campione è stato conservato in essiccatore prima della ulteriori caratterizzazioni.

2.3. PREPARAZIONE PELLET DI $\text{CaO-CFA/Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Un pasticca di $\text{CaO-CFA/Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ è stata preparata miscelando fisicamente polveri di catalizzatore e di sorbente in rapporto di peso 1:1. La miscela è stata minuziosamente miscelata a mano in mortaio di Agata ed infine compressa ad una pressione di 100 kg/cm² per formare una pasticca cilindrica di 10 mm(d.i)x3mm(h).

2.4. CARATTERIZZAZIONE CATALIZZATORE

La riducibilità dei campioni è stata determinata nell'intervallo di temperatura 25-800°C mediante la tecnica dalla 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 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% H₂/Ar è stata fatta passare attraverso il letto del catalizzatore a velocità di flusso di 50 ml min⁻¹, mentre la temperatura è stata innalzata a 800°C a velocità di riscaldamento di 5°Cmin⁻¹. Il segnale è stato registrato mediante un rivelatore TCD (thermal conductivity detector). E' stata utilizzata una trappola fredda per condensare il vapore formato evitando così che entri nel rivelatore.

2.5. TEST SE-WGS

2.5.1. STRUMENTAZIONE ANALITICA

Gascromatografo (GC). E' 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 (H₂, N₂, O₂, CO, e CH₄) e Hayesep Q per la CO₂. 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⁻¹) (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 H₂O (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.

2.5.2. APPARECCHIATURA SPERIMENTALE

I test di SEWGS sono stati condotti mediante una apparecchiatura sperimentale realizzata presso i laboratori ENEA come descritto in [1] e mostrato in Fig. 1. 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 $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. Sono state usate due termocoppie di tipo K: la prima è stata inserita all'interno nel microreattore appena sopra il letto fisso per monitorare on-line 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 CO e N_2 è stato di 100 mL min^{-1} . 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 CO/N_2 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 dell'effluente di gas nell'analizzatore analitico (GC). L'analisi quantitativa del flusso gassoso è stata eseguita in tempo reale.

2.5.3. PROCEDURA SPERIMENTALE

Circa 100 mg di materiale bifunzionale a base di sorbente solido (CaO-CFA) e catalizzatore $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sono stati introdotti nel microreattore, dove è stata inserita previamente lana di quarzo. Uno stadio di pre-riduzione è stata scelto per ridurre Fe_2O_3 a Fe_3O_4 (magnetite) e produrre un catalizzatore attivo. Questo è stato eseguito sottoponendo il catalizzatore in corrente di $\text{H}_2(5\%)\text{-Ar}(95\%)$ alla temperatura di 700°C per 2 h. La sperimentazione di SESRM è stata condotta a pressione atmosferica nell'intervallo di temperatura $500\text{-}650^{\circ}\text{C}$. La concentrazione dei gas è stata calcolata priva della presenza di vapore.



Fig. 1. Immagine della apparecchiatura sperimentale per il test SE-WGS.

3 Risultati e discussione

3.1. Preparazione e caratterizzazione di catalizzatore $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$

Lo spettro XRD (non mostrato qui) del catalizzatore $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ calcinato a $500^\circ C$ in aria ha confermato come aspettato la presenza dell'ossido di ferro ematite e $\gamma-Al_2O_3$. Mentre non è stata evidenziata la formazione di $FeAl_2O_4$. In Fig.2 sono rappresentate le curve TG/DTG del campione di $\gamma-Al_2O_3$ impregnato con una soluzione di nitrato di ferro. A scopo di confronto si riporta anche le curve TG/DTG del nitrato di ferro nonaidrato usato come precursore del catalizzatore. Come si può vedere la decomposizione termica in aria del $\gamma-Al_2O_3$ impregnato con il precursore del catalizzatore avviene in unico stadio prima di $200^\circ C$ con velocità massima di decomposizione a $140^\circ C$. La temperatura di decomposizione del nitrato di ferro impregnato sul supporto inerte è molto più bassa comparata alla decomposizione del nitrato di ferro nonaidrate [8] ad indicare che durante lo stadio di impregnazione del precursore del catalizzatore ci è stata una intima miscelazione.

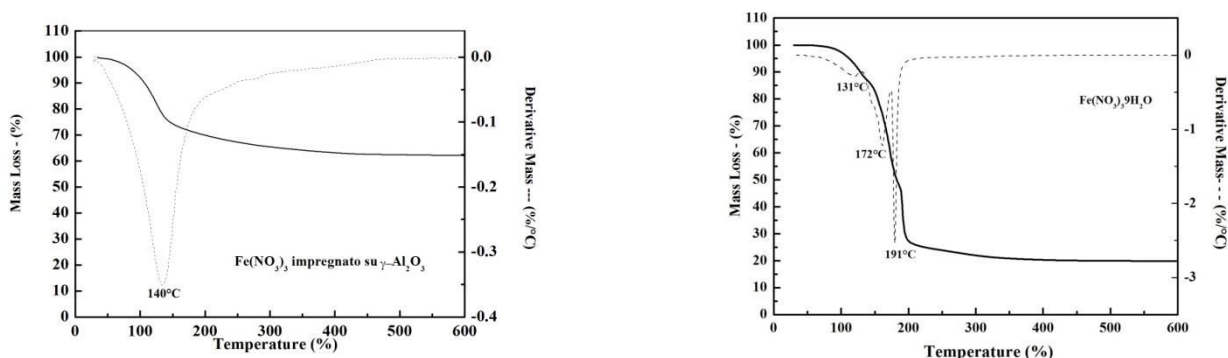


Fig. 2. Curve TG/DTG di supporto di $\gamma-Al_2O_3$ impregnato con una soluzione di nitrato di ferro e del nitrato di ferro in bulk. Velocità di riscaldamento $10^\circ Cmin^{-1}$ in flusso di aria ($110 mL min^{-1}$).

In Fig. 3 sono mostrate le curve di adsorbimento/desorbimento isoterme in N_2 a $77K$ di supporto $\gamma-Al_2O_3$, ossido di ferro (Fe_2O_3) e catalizzatore $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ calcinato in aria a $500^\circ C$. In base alla nomenclatura IUPAC [9] il catalizzatore presenta isoterme di tipo IV tipiche di materiali mesopori e mostra un isteresi di tipo H2. I cicli di isteresi H2 sono considerati caratteristici di pori relativamente simili a canali e interconnessi.

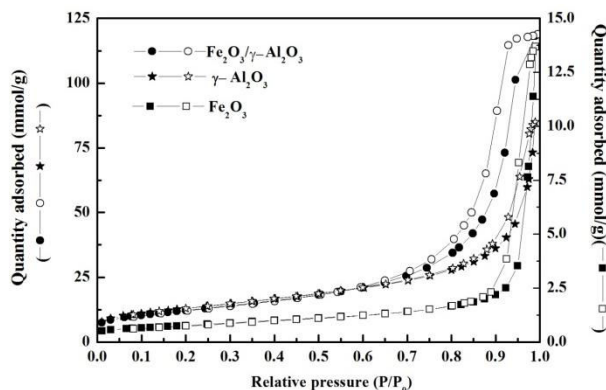


Fig.3. Curve adsorbimento/desorbimento isoterme in N_2 a $77K$ di supporto $\gamma-Al_2O_3$, ossido di ferro (Fe_2O_3) e catalizzatore $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ calcinato in aria a $500^\circ C$.

In Tab. 1 sono riportati i valori di area superficiale specifica (ASS), volume del poro e dei vari campioni. Come si può vedere il valore di area superficiale del catalizzatore è simile a quella

del supporto indicando che l'ossido di ferro è stato finemente disperso sul supporto di allumina, mentre il volume dei pori è aumentato nel catalizzatore di $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

CAMPIONE	AREA SUPERFICIALE SPECIFICA (m^2g^{-1})	VOLUME DEL PORO (cm^3g^{-1})	Dimensione dei pori (nm)
SUPPORTO DI $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	100.9	0.29	11.4
Fe_2O_3 (RIFERIMENTO)	6.10	0.047	29.4
CATALIZZATORE $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	97.8	0.41	16.8

In Fig. 4 è mostrata la curva di riduzione a temperatura programmata (TPR) del catalizzatore $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ottenuto per calcinazione a 500°C in aria. Per un confronto nella figura è anche riportato la curva TPR di Fe_2O_3 in bulk. Vale la pena notare come il profilo di riduzione di $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sia distintamente diverso da quello di Fe_2O_3 . Il catalizzatore di $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta un picco di riduzione a 440°C corrispondente alla reazione di riduzione del Fe_2O_3 a Fe_3O_4 . Tale riduzione avviene a temperatura più alta rispetto a quella di bulk, indicando una debole interazione tra il catalizzatore a base di ferro ed il supporto. Questa interazione fra le particelle di Fe_2O_3 e del supporto $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ rende il catalizzatore più stabile e meno pronò alla sinterizzazione. La assenza di picchi di riduzione a più elevate temperature esclude la formazione di specie di ferro intermedie (per esempio FeO) facilmente riducibili a temperatura inferiore di 600°C a Fe_3O_4 e Fe metallico, il quale potrebbe invece catalizzare reazioni indesiderate. Inoltre, come desiderato l'ossido di ferro Fe_2O_3 presente nel catalizzatore calcinato a 500°C è convertito in Fe_3O_4 , la fase attiva per la WGS, durante lo stadio di riduzione.

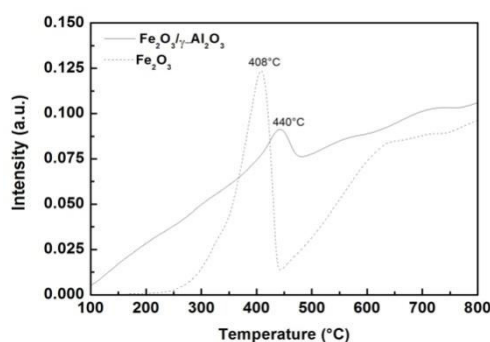


Fig.4. Curva TPR (riduzione a temperatura programmata) del catalizzatore $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dell'ossido di ferro (Fe_2O_3).

3.2. Test SEWGS

Il processo SE-WGS consiste nell'assorbimento di CO_2 sulla sorbente solido calcinato e nel reforming del CO con vapore catalizzata dal ferro supportato su allumina [10]. In Figura 5 è mostrato l'andamento di H_2 , presente nel flusso di gas in uscita dal microreattore in funzione della temperatura nell'intervallo di temperatura $500\text{-}650^\circ\text{C}$ a pressione atmosferica impiegando il materiale compattato di $\text{CaO-CFA/Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nelle condizioni di gas in entrata di 20/80 v/v CO/N_2 e un rapporto $\text{H}_2\text{O/CO}$ uguale a due. Un vantaggio della SEWGS nel caso di reforming del CO con vapore è l'utilizzo di condizioni di esercizio più blande rispetto a quelle di un processo convenzionale. In questo processo il problema della formazione di coke sulla superficie del catalizzatore di ossido di ferro responsabile della perdita delle sue proprietà catalitiche viene

notevolmente alleviato. In figura 6 è mostrato l'andamento della conversione di CO e la produzione di H₂ in funzione del tempo a 600°C. 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 H₂ prodotto dovuto alla presenza del sorbente solido che cattura la CO₂ prodotta dalla reazione (1) la quale è a sua volta catalizzata dalla presenza di Fe₂O₃/γ-Al₂O₃. La seconda zona di breakthrough corrisponde all'inizio di diminuzione della concentrazione di H₂ 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 H₂ avviene senza assorbimento. Inoltre, come si può vedere la resa massima di H₂ su base secca e libera di N₂ è calcolata intorno all'80%.

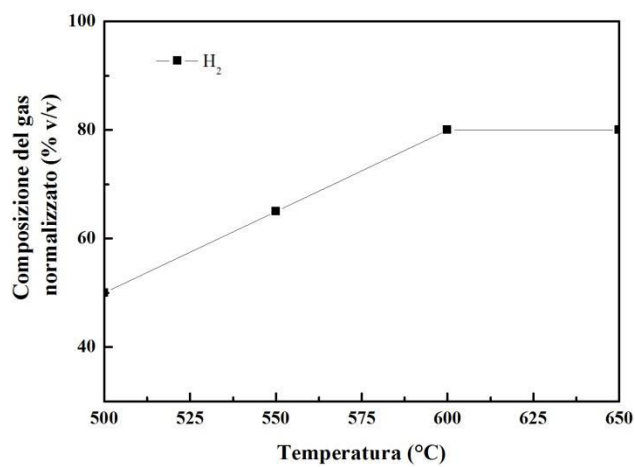


Fig. 5. Effetto della temperatura sulla composizione del gas durante il test di SEWGS.

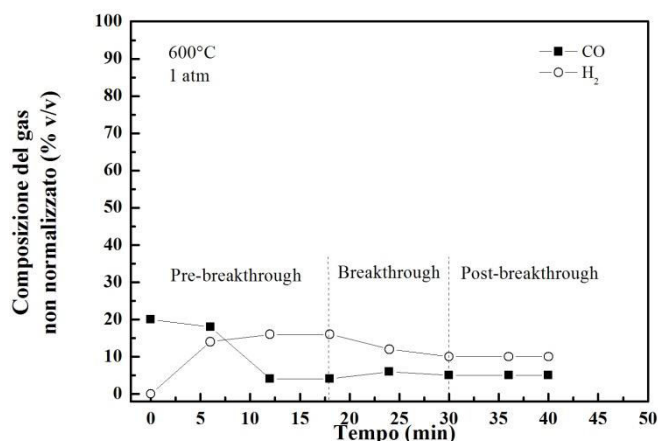


Fig. 6. Composizione del gas in uscita al micro-reattore in funzione del tempo durante il test di SEWGS.

4 Conclusioni

Un materiale bi-funzionale basato su sorbente solido CaO/CFA e un catalizzatore di $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparato in casa, è stato impiegato in test di SEWGS nell'intervallo di temperatura 500-650°C a pressione atmosferica. La apparecchiatura sperimentale per il test SEWGS è stata realizzata presso i laboratori ENEA. I risultati ottenuti confermano la idoneità del processo SEWGS nella produzione di H_2 da miscela sintetica di 20/80(v/v) CO-N_2 e rapporto vapore/CO uguale a 2 con elevate rese rispetto ad un processo tradizionale di WGS.

5 Riferimenti bibliografici

1. 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_2 mediante reforming con vapore del metano (SMR) e spostamento del gas d'acqua (WGS). Report RdS/PAR2015/221.
2. Studio della reazione di Steam Reforming del Metano (SMR) con Sorption Enhanced (SE) mediante materiale bi-funzionale con elevate prestazioni catalitiche e proprietà adsorbenti. S. Scaccia, G. Vanga, L. Pagliari, M. Nobili, S. Stendardo, Report RdS/PAR2016/.
3. E.R. Van Selow, P.D. Cobden, R.W. Van den Brink, J.R. Hufton, A. Wright, Performance of sorption-enhanced water-gas shift as a pre-combustion CO_2 capture technology, *Energy Procedia*, 1 (2009) 689-696.
4. 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.
5. G. Vanga, S. Stendardo, "Sintesi, caratterizzazione di un materiale bi-funzionale, sorbente e catalizzatore a base di CaO/Fly Ash/ Fe_2O_3 ". Ricerca di sistema Report RdS/PAR2015/217.
6. P. Smirniotis, K. Gunugunuri, *Water gas shift reaction: research developments and applications*. Elsevier (2015).
7. M. Zhu, I.E. Wachs, Iron-based catalysts for the high-temperature water-gas shift (HT-WGS) reaction: A review. *ACS Catalysis*, 6 (2015) 722-732.
8. M. Gadalla, H.F. Yu, Thermal decomposition of Fe (III) nitrate and its aerosol, *Journal of Materials Research*, 5 (1990) 1233-1236.
9. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 1051-1069.
10. S. Scaccia, G. Vanga, S. Stendardo, Studio di materiali con combinate proprietà sorbenti e catalitiche (CSCM) a base di CaO supportato su cenosfera e Fe_2O_3 e NiO in processi innovativi SE-SMR (sorption enhanced-steam methane reforming) per la produzione di gas di sintesi ad alto contenuto di H_2 . Report RdS/PAR2015/220.