



Ricerca di Sistema elettrico

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

STUDIO DELLA REAZIONE DI STEAM REFORMING DEL METANO (SMR) CON SORPTION ENHANCED (SE)
MEDIANTE MATERIALE BI-FUNZIONALE CON ELEVATE PRESTAZIONI CATALITICHE E PROPRIETÀ ADSORBENTI

Silvera Scaccia, Giuseppina Vanga, Leandro Pagliari, Mirko Nobili, Stefano Stendardo (ENEA)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia con basse emissioni di carbonio

Progetto: Polo Tecnologico del SULCIS: Tecnologie e Metodologie "Low Carbon" e Edifici a Energia Quasi Zero (nZEB)

Obiettivo: Parte A - c.2 - Applicazione del processo di 'calcium looping' nell'industria di potenza ed 'energy intensive'

Task c.2.1 - Sperimentazione e simulazione di processi di Cattura della CO₂ in precombustione: Studio della reazione Sorption Enhanced-Steam Methane Reforming con un materiale bi-funzionale (CSCM) con elevate prestazioni catalitiche e proprietà adsorbenti.

Responsabile del Progetto: Dott.ssa F.R. Picchia, ENEA

Indice

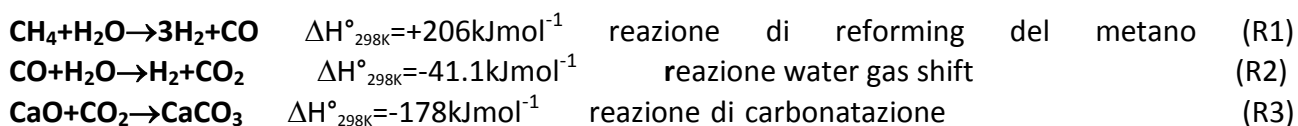
SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 PARTE SPERIMENTALE	6
2.1 PREPARAZIONE DEL CAMPIONE CSCM (COMBINED SORBENT-CATALYST MATERIAL)	6
2.2 CARATTERIZZAZIONE ATTRAVERSO LA TECNICA DELLA TEMPERATURA DI RIDUZIONE PROGRAMMATA (TPR)	6
2.3 TEST SPERIMENTALI DE CALCIUM LOOPING	6
2.4 TEST SPERIMENTALI SU SORPTION ENHANCED –STEAM METHANE REFORMING (SE-SMR).....	6
3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	7
3.1 RISULTATI OTTENUTI ATTRAVERSO LA TECNICA DELLA TEMPERATURA DI RIDUZIONE PROGRAMMATA (TPR)	7
3.2 RISULTATI OTTENUTI DAL TEST CAL	7
3.3 TEST SE-SMR	8
4. CONCLUSIONI	9
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	9

Sommario.

Nella precedente annualità è stato studiato un materiale combinato CSCM (Combined Sorption Catalytic Material) che integra le elevate proprietà reattive di un catalizzatore con quelle di un sorbente solido per la cattura CO₂ ad alta temperatura allo scopo di ottenere un gas di sintesi arricchito in H₂ da processi di reforming a basse temperature. La reazione catalitica di reforming del metano con vapore su materiale CSCM (preparato mediante deposizione di Ni su sorbente di CaO/cenosfera) produce una buona resa di H₂ con tempo di breakthrough di 15 min. Nel presente lavoro si riportano i risultati ottenuti dalla reazione di SE-SMR (sorption enhanced-steam methane reforming) condotta in un microreattore utilizzando un materiale preparato mediante compattazione meccanica, seguita da sinterizzazione in aria a 900°C, di polveri di catalizzatore convenzionale Ni/ γ -Al₂O₃ e di sorbente a base di CaO-cenosfera. E' stato studiato l'effetto della temperatura di reazione (550-675°C) a pressione atmosferica sulla resa di H₂. Il processo SE-SRM a 675°C (rapporto molare H₂O/CH₄ uguale 3) su composito catalizzatore-sorbente presenta una resa di H₂ vicino all' 80% vol. su base secca e priva di gas inerte ed un tempo di breakthrough di 2 ore.

1 Introduzione

La SE-SMR (Sorption Enhanced-Steam Methane Reforming) è un processo innovativo per la produzione di un gas di sintesi arricchito in H_2 , la quale combina la SMR (steam methane reforming) e la WGS (Water Gas Shift) e la contemporanea rimozione della CO_2 , prodotta come sottoprodotto, su un solido sorbente (reazione di carbonatazione) in un unico step per la produzione di H_2 ad elevata concentrazione:



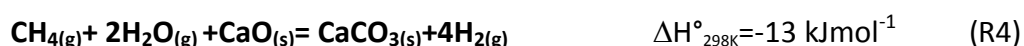
Le reazioni R1, R1a, R2, R3 possono avvenire in un singolo stadio mediante l'uso di materiali innovativi bi funzionale e/o combinati che integrano le elevate proprietà reattive di un catalizzatore con quelle sorbenti di un solido ad alta temperatura allo scopo di ottenere un gas di sintesi ricco in H_2 da processi di reforming a basse temperature.

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.

Sebbene 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.

L'accoppiamento di un sorbente solido, quale l'ossido di calcio CaO, per la rimozione di CO_2 dalla zona di reazione permette di superare il limite termodinamico relativo alla conversione dei reagenti a bassa temperatura sfruttando la reazione di carbonatazione (R3).

In breve, la somma delle reazioni (R1)-(R3) fornisce la seguente reazione totale:



In base alla reazione (R4) è possibile quindi ottenere un gas ad alto contenuto di H_2 (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, WGS e separazione di CO_2 in un unico reattore è stato proposto da Han e Harrison nel 1994 [1], sebbene il concetto non sia del tutto nuovo.

I materiali a base di CaO sono stati considerati sorbenti solidi idonei nella cattura della CO_2 a causa delle loro favorevoli proprietà termodinamiche e chimiche. Il principale ostacolo all'uso dell'ossido di calcio come sorbente della CO_2 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. La reazione esotermica di carbonatazione può essere caratterizzata da due fasi: una fase iniziale di assorbimento di CO_2 controllato dalla cinetica che è seguita da una seconda fase più lenta controllata da diffusione di CO_2 in CaO e $CaCO_3$. 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 [2]. 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 [3].

Nel presente lavoro si riportano i risultati relativi alle prestazioni di un materiale bi funzionale composto da un sorbente di 50CaO50cenosfera e da un catalizzatore convenzionale di $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Il materiale bi funzionale è stato preparato mediante compattazione meccanica di una miscela 1:1 di sorbente e catalizzatore e sinterizzato a 900°C per due ore. Le proprietà sorbenti del material bi funzionale è stato studiato in un processo CaL (Calcium Looping). Le condizioni operative adottate nel processo SE-SMR sono state: temperature di esercizio nell'intervallo $550\text{-}700^\circ\text{C}$ e pressione atmosferica. Il rapporto vapore/metano è stato fissato a 3.

2 Parte sperimentale

2.1 Preparazione del campione CSCM (Combined Sorbent-Catalyst Material)

Il materiale sorbente CaO-cenosfera (50-50%) è stato preparato come descritto in [4]. Il materiale catalizzatore di $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un carico del 20% in peso di NiO è stato preparato e caratterizzato come descritto in [5]. Una miscela 1:1 di sorbente e catalizzatore è stata minuziosamente miscelata a secco su mortaio di agata. Successivamente è stata compattato meccanicamente in forma di pasticca, la quale è stata sinterizzata a 900°C per 2 ore.

2.2 Caratterizzazione attraverso la tecnica della temperatura di riduzione programmata (TPR)

La riducibilità dei campioni è stata determinata nell'intervallo di temperatura $25\text{-}800^\circ\text{C}$ 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% H_2/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. La capacità di cattura della CO_2 del materiale CSCM in cicli multipli di carbonatazione/calcinazione è stata misurata in una apparato termogravimetrico.

2.3 Test sperimentali de Calcium looping

Il materiale CSCM è stato caratterizzato mediante cicli di carbonatazione/ciclazione secondo un processo CaL come descritto in [4].

2.4 Test sperimentali su sorption enhanced –steam methane reforming (SE-SMR)

I test SE-SMR su materiale bi funzionale di sono stati eseguiti mediante un' apparecchiatura messa a punto presso i laboratori ENEA e dettagliatamente descritta in [5]. 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 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 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 $550\text{-}675^\circ\text{C}$ a pressione atmosferica.

3 Risultati e discussione

3.1 Risultati ottenuti attraverso la tecnica della temperatura di riduzione programmata (TPR)

In fig. 1 sono riportate le curve H₂-TPR ottenute in ambiente riducente di idrogeno nell'intervallo di temperature 30-800°C per il catalizzatore 50CaO-50cenosfera/NiO- γ -Al₂O₃. Per confronto è stata riportata nella figura 1 le curve H₂-TPR di NiO puro. Il materiale bi funzionale sorbente-catalizzatore presenta una curva di H₂-TPR che mostra due picchi di riduzione dell'ossido di nichel. Il primo picco di riduzione è molto allargato ed è posizionato tra 350 e 600°C, mentre un secondo picco di riduzione più stretto è centrato a 664°C. Il picco di riduzione ad alte temperature depone per una forte interazione del catalizzatore di NiO con il sorbente.

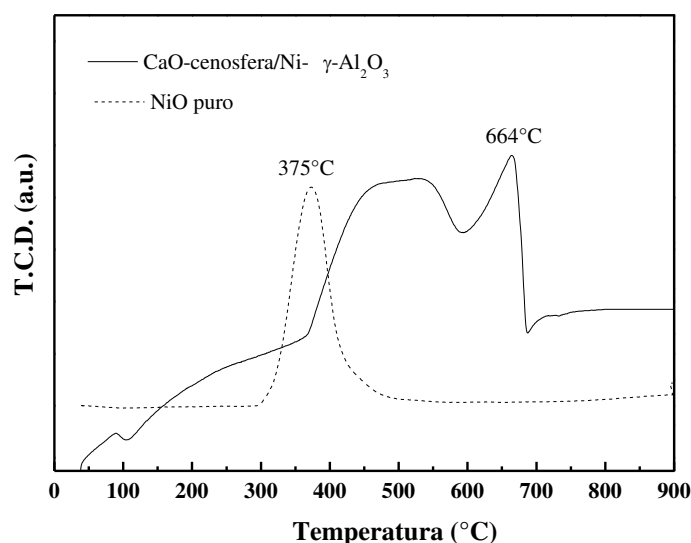


Figura 1. Curva TPR del materiale bi funzionale. Per confronto si riporta la curva di riduzione NiO puro.

3.2 Risultati ottenuti dal test Cal

In Figura 2 si riportano i risultati relativi alla capacità di cattura della CO₂ di diversi materiali. Come si può notare il materiale mantiene bene le sue proprietà di adsorbente rispetto al sorbente 50CaO-cenosfera.

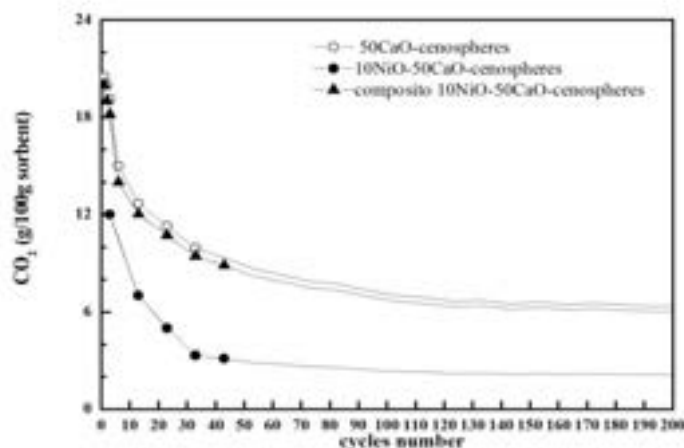


Figura 2. Cicli di carbonatazione/ciclazione di CaO-cenosfera (50-50), CSCM, e un composito di CSCM.

3.3 Test SE-SMR

L'attività catalitica nella produzione di idrogeno attraverso la SE-SMR del materiale CSCM 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 N₂ alla velocità di riscaldamento di 5°Cmin⁻¹. In Fig.3 l'attività catalitica della SE-SMR del materiale CSCM è mostrata alla temperatura di 675°C a pressione ambiente. E' evidente come in termine di prestazione della SE-SMR la percentuale di H₂ prodotta su base secca e libera da gas inerte sia superiore al 80%. La conversione del metano a CO e CO₂ è selettiva e la produzione di H₂ in un periodo di tempo di 2 h è stabile.

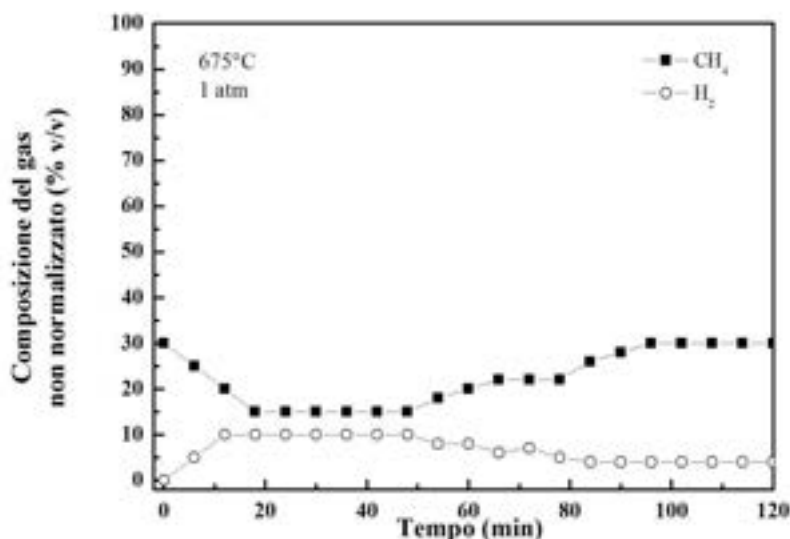


Figura 3. Composizione del gas in funzione del tempo durante il test SESMR con catalizzatore di CSCM a 675°C.

4. CONCLUSIONI

Un materiale combinato CSCM (Combined Sorption Catalytic Material) è stato preparato a base di ossido di nichel e un materiale sorbente a base di CaO-cenosfera (50-50%). Il materiale CSCM è stato caratterizzato mediante TPR, la quale evidenziava due picchi di riduzione nell'intervallo di temperatura 600-700°C. Le proprietà sorbenti del CSCM sono state studiate in un processo CaL. Il materiale CSCM è stato impiegato nella produzione di idrogeno mediante 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_2O/CH_4 uguale a 3 è stata soddisfacente. A 675°C una resa di H_2 prodotto pari al 80% v/v su base secca è stata ottenuta, mentre la stabilità del materiale CSCM è stata verificata in un periodo di 2 h.

Riferimenti bibliografici

1. D. P. Harrison, Sorption-Enhanced Hydrogen Production: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 6486–6501.
2. 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.
3. 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_2 capture, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 7966–7973.
4. 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/PAR2015/220.
5. 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)". Ricerca di sistema Report RdS/PAR2015/221.