

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
“ FEDERICO II ”**



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

**CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA
IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO**

ELABORATO DI PROVA FINALE:

**Studio della cinetica di reazione di un reattore a
membrana per la produzione di idrogeno da steam
reforming dell'etanolo**

Relatori

Prof. Ing. Fabbricino Massimiliano
Ing. Silvano tosti

Candidato

Carmela Scudieri
Matricola 324/72

Anno Accademico 2009 – 2010

Studio della cinetica di reazione di un reattore a membrana per la produzione di idrogeno da steam reforming dell'etanolo

Abstract

Premessa

La problematica affrontata nella tesi, ha riguardato lo studio di una nuova cinetica di reazione, ricavata da dati elaborati in seguito a prove sperimentali. Tali prove sono state condotte nel corso di una precedente sperimentazione presso il centro ENEA di Frascati, impiegando un reattore a membrana tubolare in lega di Pd – Ag, per la produzione di idrogeno mediante lo steam reforming dell'etanolo su catalizzatore di Ru.

L'innovazione promossa da questo studio è rappresentata dal fatto che fino ad oggi i codici di calcolo, per la simulazione di reattori a membrana, hanno impiegato espressioni cinetiche ricavate da sperimentazioni condotte con reattori tradizionali (non a membrana) senza, quindi tener conto dell'influenza della membrana di palladio sul comportamento del catalizzatore.

L'analisi della nuova cinetica di reazione è stata sviluppata mediante l'ausilio di un codice di calcolo basato su un metodo alle differenze finite.

Questo studio ha permesso di ottenere informazioni sul rendimento del reformer a membrana in termini di idrogeno prodotto e permeato nel caso di condizioni operative più vicine a quelle adottate nei processi di interesse.

Sintesi dello studio

Lo steam reforming è un processo di produzione dell'idrogeno che si basa sulla seguente reazione endotermica:



la CO reagisce con l'acqua, dando anidride carbonica e ulteriore idrogeno mediante la reazione di water gas shift (reazione esotermica):



Quindi, la reazione completa è:



In letteratura sono presenti molti lavori che descrivono la realizzazione dello steam reforming mediante reattori tradizionali che operano ad elevate temperature (600–800 °C). Nel lavoro oggetto della tesi, invece, è stato considerato un reattore a membrana, in quanto questo dispositivo incrementa la conversione rispetto ai sistemi tradizionali grazie alla rimozione continua di uno dei prodotti, permettendo così di ottenere valori di conversione anche al di là dell'equilibrio termodinamico (effetto shift).

Ne risulta che in un reformer a membrana elevati valori di conversione sono ottenuti a temperature molto più basse (400–450 °C). Il rendimento del reformer a membrana è espresso dal seguente parametro detto hydrogen yield:

$$H_y = \frac{H_{2,\text{shell}}}{6F_{\text{EtOH}}} \cdot 100 \quad (4)$$

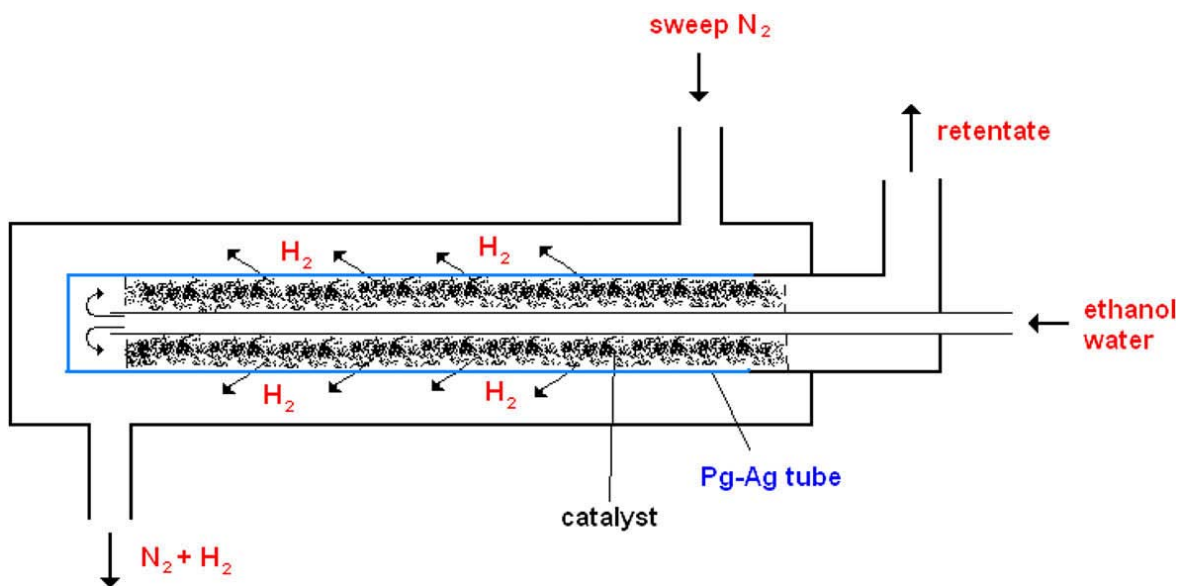


Figura 2.1. Schema del reattore a membrana impiegato al centro ENEA di Frascati: il catalizzatore è all'interno della membrana tubolare (lato lumen), mentre l'idrogeno viene recuperato nel mantello della membrana (lato shell) [14].

In particolare, il lavoro di tesi ha indagato le cinetiche di reazione che hanno luogo nei reattori a membrana, proseguendo un precedente studio nel quale tali cinetiche erano state studiate a basse pressioni (fino a 2 bar). In questo modo è stata ottenuta la dipendenza del rateo di reazione dalla temperatura e dalla portata di etanolo, così come già dimostrato da Akande et al. in uno studio relativo ad un reformer tradizionale.

Rispetto allo studio precedente, in questa analisi è stata indagata la dipendenza del rateo di reazione dalla pressione, ipotizzando una legge di potenza del tipo:

$$-r = k \cdot n_{\text{EtOH}}^{\alpha} \cdot P_{\text{reaz}}^{\beta} \quad (5)$$

in cui, r è la velocità di reazione dell'etanolo ($\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$); n_{EtOH} è la portata molare di etanolo (mol s^{-1}); k , costante cinetica, ($\text{mol}^{1-\alpha} \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-\beta}$) dipendente dalla sola temperatura secondo una legge di tipo Arrhenius; α , esponente della portata molare di etanolo; β esponente della pressione di reazione, P_{reaz} è la pressione di reazione dell'idrogeno lato lumen (Pa).

I dati presi in considerazione per la taratura dell'equazione (5) sono stati elaborati da prove di caratterizzazione precedentemente condotte fino a pressioni di 8 bar, permettendo così di ottenere condizioni operative più vicine a quelle adottate nei processi di maggiore interesse. Dapprima è stata effettuata un'analisi statistica, mediante il test ANOVA, per valutare la validità dell'ipotesi di influenza della pressione sul rateo di reazione.

Per realizzare questa valutazione è stato posto un livello di significatività del 5% e assunta con H_0 l'ipotesi nulla, ovvero l'ipotesi di inefficacia del fattore pressione.

L'esito del test ha confermato ampiamente la dipendenza sospettata, rigettando l'ipotesi nulla.

Successivamente è stato studiato il modello nel dettaglio.

Le ipotesi assunte alla base del modello sono le seguenti:

- condizioni di stato stazionarie;
- condizioni isoterme;
- comportamento di gas perfetto;
- perdite di carico trascurabili attraverso il letto di catalizzatore;
- gradiente di concentrazione radiale trascurabile;
- trasferimento di massa dell'idrogeno che segue la legge di Sieverts;
- completa selettività della membrana all'idrogeno;
- rimozione dell'idrogeno permeato nel lato mantello del reattore attraverso una portata d'azoto;
- effetti trascurabili delle reazioni competitive;

Il reattore a membrana è stato studiato attraverso un codice di calcolo, creato dall'ing. Moriani (ENEA), che si basa su un metodo numerico alle differenze finite: esso suddivide il reattore a membrana in n elementi e per ciascuno di essi sono stati calcolati i *bilanci di massa* sia all'interno della membrana (lato lumen) che all'esterno della stessa (lato shell).

Nello specifico, considerando dapprima il *lato lumen*, si ha la seguente equazione differenziale alle derivate parziali:

$$\frac{dn_{\text{EtOH}}(x)}{dx} = -r \cdot [n_{\text{EtOH}}(x)] \cdot \rho \quad l = 1, \dots, n \quad (6)$$

Adottando il metodo alle differenze finite la (4.1) diventa:

$$\frac{n_{\text{EtOH}}^i - n_{\text{EtOH}}^{i-1}}{x_i - x_{i-1}} = -r \cdot [n_{\text{EtOH}}(x_i)] \cdot \rho \quad l = 1, \dots, n \quad (7)$$

$$n_{EtOH}^i - n_{EtOH}^{i-1} = -r_i \cdot [\rho \cdot (x_i - x_{i-1})] \quad i = 1, \dots, n \quad (8)$$

$$n_{EtOH}^i = n_{EtOH}^{i-1} - r_i \cdot m_c \quad i = 1, \dots, n \quad (9)$$

in cui n_{EtOH}^i è il flusso di etanolo relativo all' i – esimo elemento (mol/s); n_{EtOH}^{i-1} è il flusso di etanolo relativo all' elemento $i - 1$ (mol/s); r_i è la velocità di reazione dell'etanolo definita nella relazione (3.1) relativa all' i – esimo elemento ($\text{kmol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$) e m_c è la massa del catalizzatore presente nell'elemento finito (kg). Con riferimento alla stechiometria, la (4.4) diventa:

$$n_{EtOH}^i = n_{EtOH}^{i-1} - r_i \cdot m_c \quad i = 1, \dots, n \quad (10)$$

Analogamente per gli altri componenti presenti nel lumen si avrà:

$$n_{H_2O}^i = n_{H_2O}^{i-1} - 3r_i \cdot m_c \quad (11)$$

$$n_{CO_2}^i = n_{CO_2}^{i-1} + 2r_i \cdot m_c \quad (12)$$

$$n_{H_2}^i = n_{H_2}^{i-1} + 6r_i \cdot m_c - n_{Perm}^i \quad (13)$$

dove

$$n_{Perm}^i = \frac{\varphi}{\tau} A \left(\sqrt{P \frac{n_{H_2}^{i-1}}{n_{EtOH}^{i-1} + n_{H_2O}^{i-1} + n_{CO_2}^{i-1} + n_{H_2}^{i-1}}} - \sqrt{P_{H_2}^{Shell_i}} \right) \quad (14)$$

che rappresenta la portata di idrogeno permeato attraverso l'area della membrana. Nella (14) compare il termine $P_{H_2}^{Shell_i}$ che è la pressione parziale dell'idrogeno lato mantello: quest'ultima può essere così determinata:

$$P_{H_2}^{Shell_i} = P^{Shell_i} \frac{n_{H_2}^{Shell_{i-1}}}{n_{H_2}^{Shell_{i-1}} + n_{inert}^i} \quad (15)$$

Mentre, nel *lato shell* del reattore, i bilanci di massa sono:

$$n_{H_2}^{Shell_i} = n_{H_2}^{Shell_{i-1}} + n_{Perm}^i \quad (16)$$

$$n_{inert}^i = n_{inert}^{i-1} \quad (17)$$

Si ottiene un sistema di n equazioni algebriche, in cui sono anche considerate le condizioni al contorno, in n nodi che schematizzano il solido.

Il codice di calcolo impiegato per risolvere il sistema di equazioni è stato sviluppato in Visual Basic.

La simulazione risolve contemporaneamente il problema in esame sia in modalità equi – corrente che in contro – corrente, permettendo di visualizzare lungo tutta la lunghezza del reattore a membrana:

- l'andamento dei flussi di etanolo, di idrogeno, acqua e di anidride carbonica, lato lumen;
- l'andamento dei flussi di idrogeno, lato shell.

Essa, inoltre, restituisce i valori numerici di H_y (%) e di flusso di idrogeno (mol/s) calcolati. Successivamente, il codice di calcolo permette di valutare i valori dei parametri α e β e della costante cinetica k ottimali della (5), ovvero quei valori che minimizzano lo scarto quadratico medio, RMSE, tra il valore di hydrogen yield sperimentale, Hy_{sper}^i , determinato con la relazione (4) relativo all' i – esimo dato sperimentale e di hydrogen yield di calcolo, Hy_{cal}^i , calcolato dal programma, “Reattore_A_K_B”, attraverso la simulazione numerica:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_i^N (Hy_{sper}^i - Hy_{cal}^i)^2}{N}} \quad (18)$$

In pratica, piccoli valori di questo errore stanno ad indicare che i parametri utilizzati nel codice di calcolo simulano in maniera efficace le condizioni sperimentali.

La ricerca delle costanti di reazione che minimizzano il parametro di errore è eseguita mediante l'algoritmo Monte Carlo.

I valori finali determinati, dei parametri α e β e della costante cinetica k per le due temperature indagate sono riportati nella tabella 1:

T	k	α	β	RMSE_C
[°C]	[$\text{kmol}^{1-\alpha} \text{kg}^{-1} \text{s}^{\alpha-1} \text{Pa}^{-\beta}$]	[-]	[-]	[-]
400	$8,17 \cdot 10^{-6}$	0,30217925	0,19927593	3,67
450	$1,31 \cdot 10^{-5}$	0,30217925	0,19927593	5,58

Tabella 1. Valori ottimali dei parametri α e β e della costante cinetica k della nuova cinetica di reazione, in corrispondenza dei quali si ricavano valori di scarto quadratico medio ragionevolmente bassi.

I risultati sono stati ottenuti fissando la coppia di parametri α e β ottimali, che per ipotesi sono indipendenti dalla temperatura, e facendo variare la costante cinetica k , funzione della temperatura secondo una legge di tipo Arrhenius. In particolare, è stato assunto pari a 6 il valore dello scarto quadratico medio accettabile, RMSE, considerando la pluralità delle osservazioni sperimentali e l'errore insito nei dati stessi dovuto alla strumentazione e alla procedura della sperimentazione.

In funzione dei parametri cinetici determinati (tabella 1), per ciascun dato sperimentale è stato calcolato, col programma, il corrispondente valore di H_y , il quale è stato confrontato con il relativo valore sperimentali, in funzione della pressione di reazione. I risultati di questo confronto sono riportati nei seguenti diagrammi.

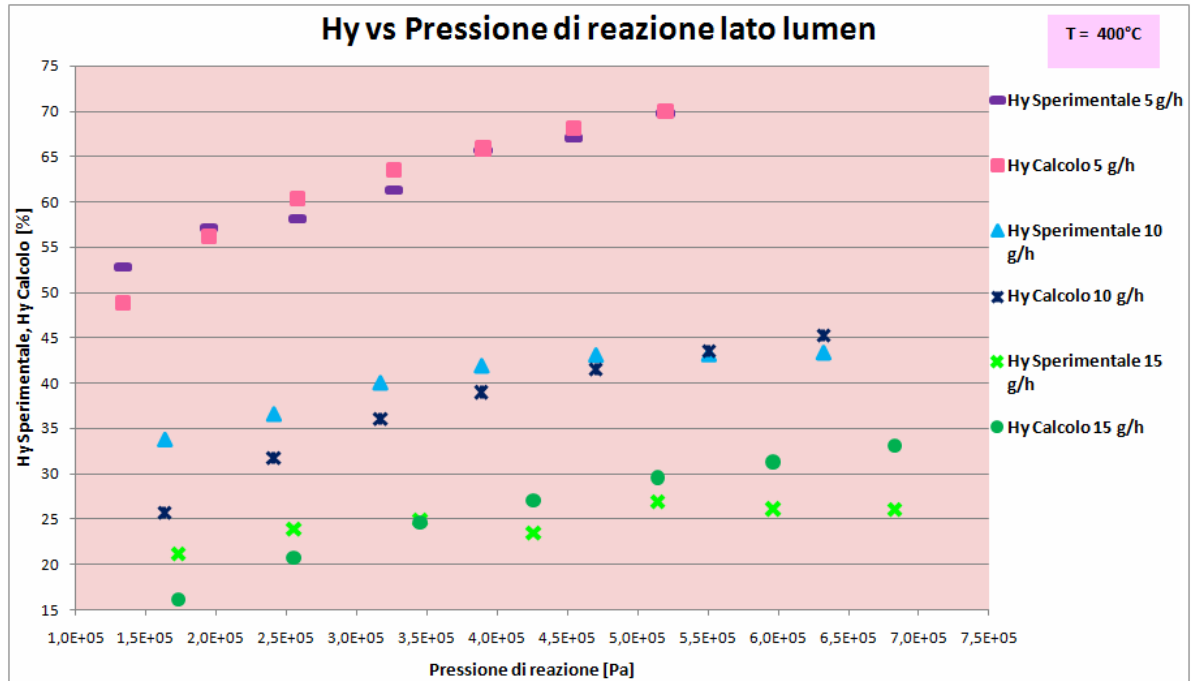


Figura 2. Andamento dell'Hy calcolato e Hy sperimentale con la pressione di reazione alla T = 400 °C.

Con riferimento alla T = 400 °C (figura 2), i valori di H_y , calcolati sono prossimi ai corrispondenti valori di H_y sperimentali. Tale condizione è maggiormente vera per portata di miscela di 5 g/h. Invece, per portate di miscela di 10 g/h e di 15 g/h i valori di H_y calcolati rispetto a quelli sperimentali assumono un particolare andamento con la pressione di reazione.

Infatti, per portata di miscela di 10 g/h, i valori di H_y calcolati sono minori rispetto ai corrispondenti valori di H_y sperimentali. Questa discrepanza tende a diminuire all'aumentare della pressione di reazione fino a quando si verifica la quasi coincidenza dei due valori di H_y alla di pressione di 550,6 kPa, al di là della quale, l' H_y calcolato tende nuovamente ad allontanarsi dal corrispondente valore sperimentali, stavolta, però superandolo.

Per portate di miscela di 15 g/h, accade esattamente lo stesso.

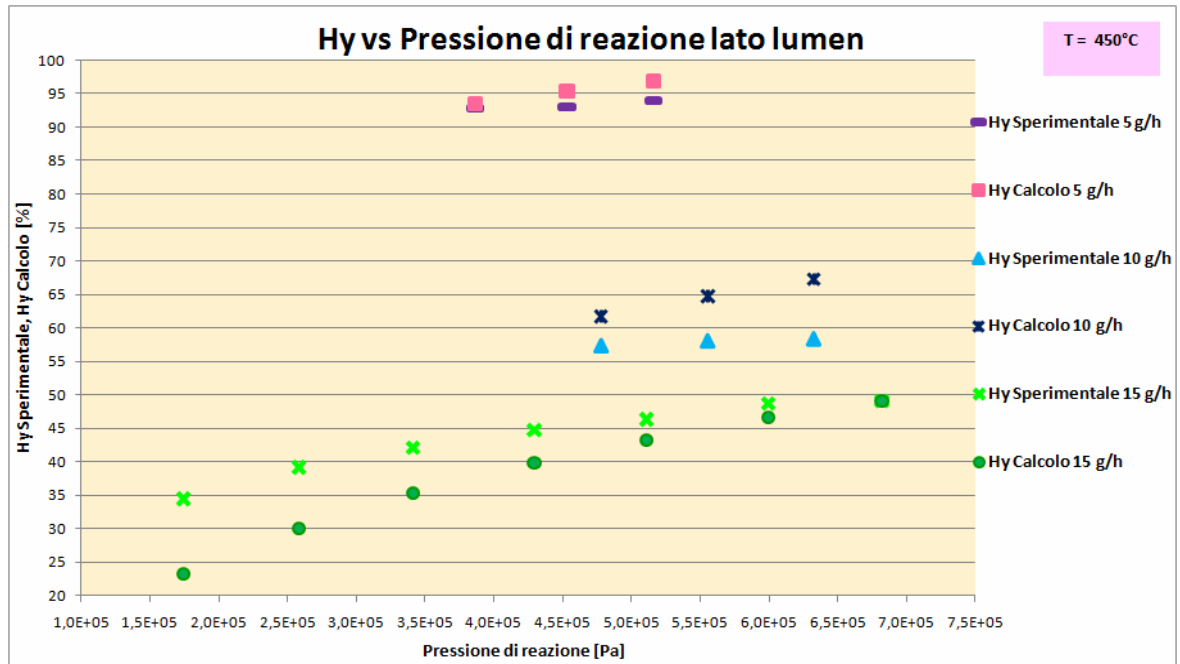


Figura 3. Andamento dell'Hy calcolato e Hy sperimentale con la pressione di reazione alla $T = 450$ °C.

Con riferimento alla $T = 450$ °C (figura 3), si osserva che per la portata di miscela di 5 g/h, anche in questo caso, i valori di H_y calcolati sono quelli che meglio approssimano i corrispondenti valori di H_y sperimentali. In particolare, i valori di H_y calcolati tendono ad aumentare rispetto ai corrispondenti valori di H_y sperimentali all'aumentare della pressione di reazione.

Anche, per portata di miscela di 10 g/h, i valori di H_y calcolati risultano maggiori rispetto ai corrispondenti valori sperimentali. Questa discrepanza tende a crescere all'aumentare della pressione di reazione. Tale andamento è stato riscontrato anche per portate di miscela a 10 g/h alla $T = 400$ °C. Non sono a disposizione dati elaborati da prove sperimentali condotte con valori di pressione minori di circa 500 kPa, tuttavia, in questo caso si può prevedere che i valori sperimentali si avvicinano a quelli calcolati seguendo l'andamento indicato a più alte pressioni.

Per portate di miscela di 15 g/h, accade il contrario, infatti i valori calcolati si avvicinano a quelli sperimentali all'aumentare della pressione fino a coincidere alla pressione di circa 700 kPa.

Quindi, ad entrambe le temperature indagate, i valori di H_y che meglio approssimano i corrispondenti valori sperimentali sono quelli relativi ad una portata di miscela di 5 g/h, mentre quelli relativi sia a 10 g/h che a 15 g/h manifestano un andamento caratteristico.