

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”
FACOLTÀ DI INGEGNERIA



**Corso di Laurea Specialistica In Ingegneria
per l’Ambiente e il Territorio**

**Trattamento di acque di vegetazione mediante reazioni di
reforming in reattori a membrana con produzione di
idrogeno ultrapuro**

Relatore:

Prof. Ing. Massimiliano Fabbricino

Prof. Ing. Francesco Pirozzi

Ing. Silvano Tosti

Candidato:

Carmine Accetta

Matricola: 324/206

Anno Accademico 2011/2012

Introduzione

Lo smaltimento delle acque di vegetazione dei frantoi oleari costituisce uno dei maggiori problemi ambientali nel bacino del Mediterraneo, in particolare per Paesi come la Spagna, l'Italia, la Grecia, la Tunisia. In Italia ci sono oltre 6300 frantoi in attività che producono circa 2 milioni di tonnellate di acque di vegetazione (AV) all'anno. Tali reflui, se pur ricchi di elementi nutritivi e privi di sostanze pericolose quali metalli pesanti e agenti patogeni, presentano un alto carico inquinante sia per la presenza di composti fenolici, caratterizzati da una spiccata azione antimicrobica, fitotossica e limitata biodegradabilità, sia per l'elevata concentrazione di sostanza organica. Con la legge numero 574/96 (sostituita dalla legge numero 152/2006) il legislatore ha introdotto un regime derogatorio alla depurazione che consente lo spandimento controllato delle AV sul terreno agricolo. Si tratta di una procedura molto discutibile perché l'effetto negativo, a medio termine, sulla flora microbica dei suoli, quindi sulla loro fertilità non è affatto trascurabile come pure la contaminazione delle falde idriche del sottosuolo.

Nella realtà, inoltre, le condizioni operative ed economiche di molti olivicoltori e frantoiani, soprattutto di quelli di medio-piccole dimensioni (la stragrande maggioranza in Italia), raramente consentono l'adempimento totale delle prescrizioni previste dalla legge. In molti casi, lo spandimento avviene in maniera incontrollata, senza i mezzi adeguati ed in condizioni climatiche sfavorevoli. Questi ed altri fattori fanno sì che la gestione dei residui oleari venga vista nell'ottica di uno smaltimento dei rifiuti da effettuare nel modo più veloce ed economico possibile. Se considerati, invece, come risorse e non come rifiuti, come materia prima e non come residuo, i sottoprodotti dell'attività olearia possono offrire molteplici opportunità di re-impiego ed aprire prospettive interessanti dal punto di vista economico e produttivo.

Questa tesi di laurea ha avuto lo scopo di valutare la possibilità di utilizzare le acque di vegetazione di frantoi oleari come biomassa per la produzione di idrogeno, considerato un'alternativa ai combustibili fossili quindi in grado di introdurre significativi vantaggi in ambito economico-ambientale. Tuttavia, l'idrogeno è un vettore di energia, ed in quanto tale deve essere ricavato da fonti primarie: in particolare, quando prodotto da biomasse consente di minimizzare l'impatto ambientale dei processi energetici. In questa ottica, nelle sperimentazioni eseguite è stata verificata la possibilità di utilizzare le acque di vegetazione come fonte primaria per la produzione di idrogeno mediante il processo di "steam reforming" in un reattore a membrana.

Apparato sperimentale

Prima di essere trattate mediante reforming, le acque di vegetazione sono state dapprima filtrate e quindi distillate, al fine di eliminare circa il 50 % dell'acqua in eccesso.

La reazione di steam reforming delle acque di vegetazione ha avuto luogo in un reattore a membrana, collocato all'interno di un apparato sperimentale (figura 1) presente nei laboratori dell'ENEA di Frascati.

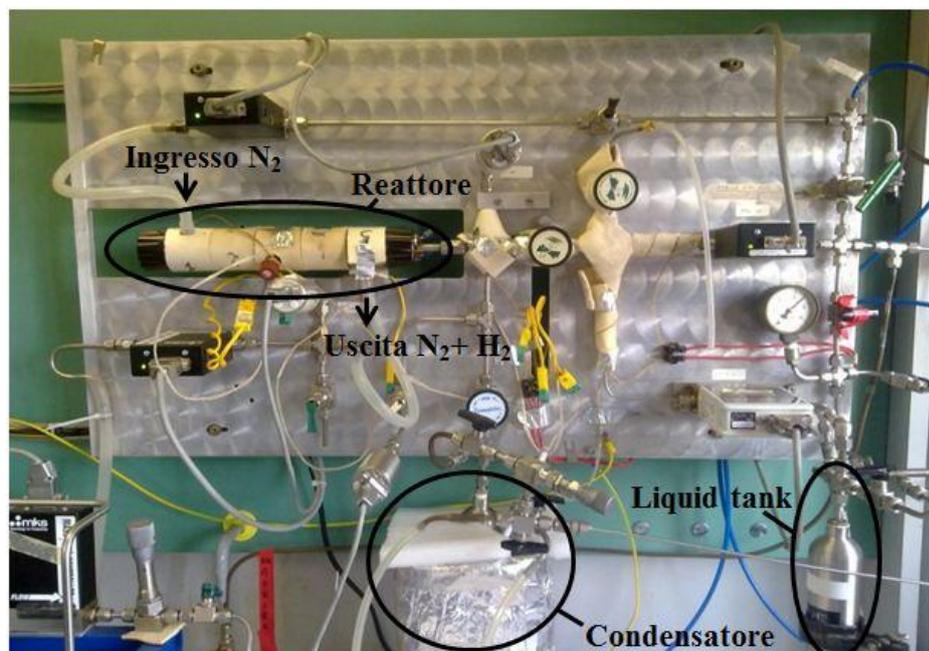


Figura 1 *Impianto reattore catalitico a membrana.*

In figura 2 è riportato lo schema a blocchi dell'apparato sperimentale, che può essere sommariamente suddiviso in alcuni settori:

- alimentazione
- vaporizzazione
- reattore a membrana
- lato permeato
- lato retentato
- sistema di acquisizione
- gascromatografia

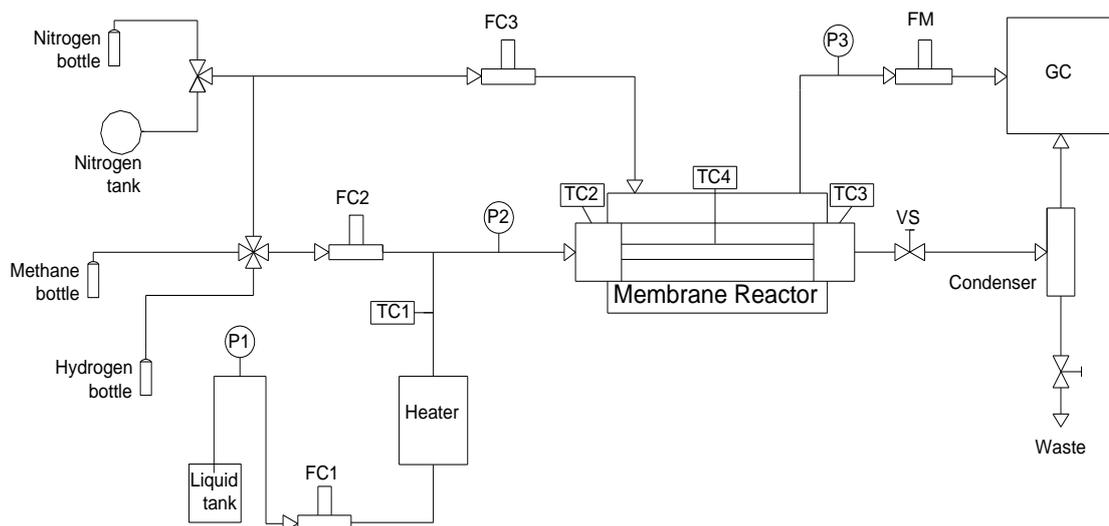


Figura 2 Schema a blocchi dell'apparato sperimentale.

Reattore a membrana

La membrana (Pd-25% Ag) utilizzata negli esperimenti presenta le seguenti caratteristiche: lunghezza di circa 144 mm, diametro ϕ di 10 mm e spessore di parete di 150 μm . Tale membrana è stata giuntata tramite brasatura con lega Castolin a base di argento a due tubi in acciaio inox (di cui uno tappato) in modo da realizzare un tubo permeatore (figura 3).

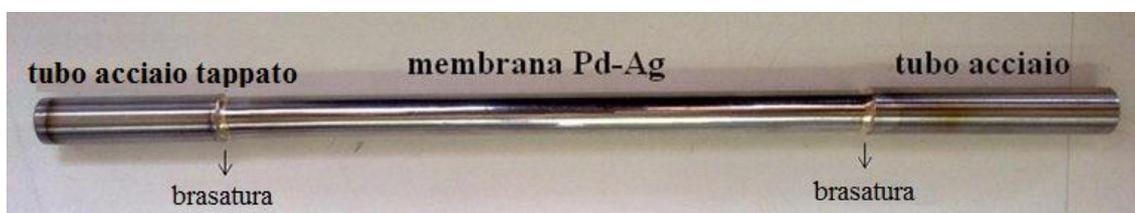


Figura 3 Tubo permeatore.

Lo schema del reattore a membrana realizzato nei laboratori ENEA di Frascati è riportato in figura 4:

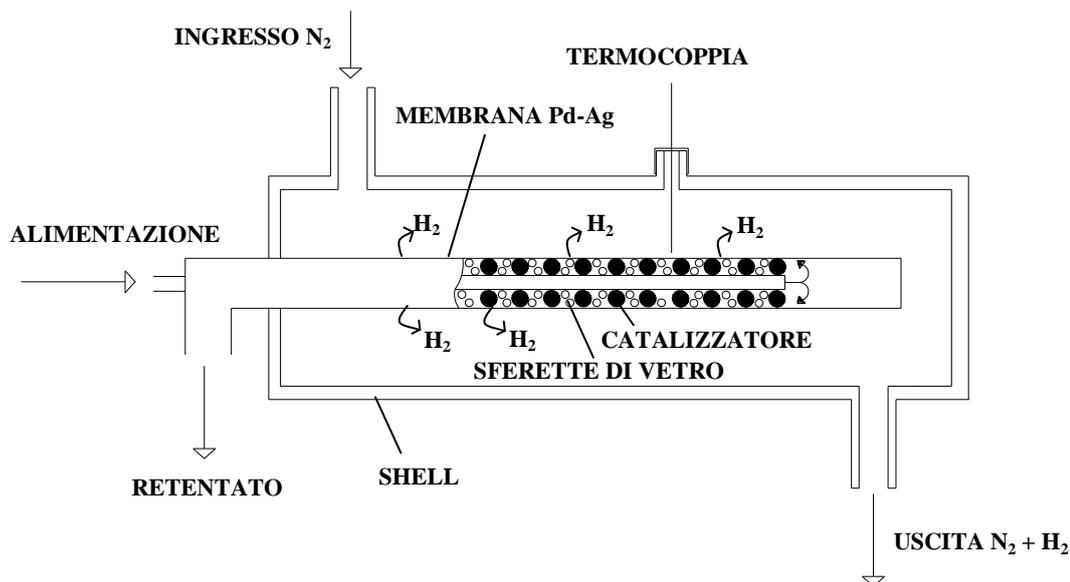


Figura 4 Schema del reattore a membrana utilizzato.

La membrana è alloggiata all'interno di un modulo di vetro Pyrex (*shell*) nel quale un gas di "lavaggio" (azoto) recupera l'idrogeno permeato. L'insieme di modulo e membrana costituisce complessivamente il reattore a membrana.

La cavità della membrana (lumen) viene riempita con 10 grammi di catalizzatore (BASF SP-01 T 1% Pt su allumina, dimensioni pellets 1.5 mm x 1.5 mm) e 5 grammi di sferette di vetro massiccio (Glasschrot, diametro $\phi=1$ mm).

L'immissione dei reagenti nel reattore è realizzata mediante la configurazione "tubo in tubo": infatti, l'alimentazione del reattore è portata da un tubo di piccolo diametro (circa 2 mm) in acciaio che è inserito all'interno del tubo permeatore in Pd-Ag che come detto è chiuso ad una sua estremità.

Sul letto di catalizzatore ha luogo la reazione di steam reforming con conseguente formazione dei prodotti. I prodotti di reazione (con l'eccezione dell'idrogeno permeato attraverso la membrana) e i composti che non hanno reagito (*retentato*) vengono allontanati dal sito di reazione per poi essere inviati verso il condensatore.

Prove sperimentali

Prima di procedere con le prove di steam reforming, nella prima fase della sperimentazione ci si è soffermati sulle prove per caratterizzare la membrana in termini di permeabilità. I valori ottenuti sono in linea con quelli presenti in letteratura sull'utilizzo di membrane in lega Pd-Ag (con Ag al 25% in peso).

<i>Pe (mol s⁻¹ m⁻¹ Pa^{-0.5})</i>			Reference
2.16·10 ⁻⁸	2.38·10 ⁻⁸	2.58·10 ⁻⁸	Ackerman
1.43·10 ⁻⁸	1.54·10 ⁻⁸	1.65·10 ⁻⁸	Serra
1.65·10 ⁻⁸	1.81·10 ⁻⁸	1.96·10 ⁻⁸	Yoshida
1.65·10 ⁻⁸	1.90·10 ⁻⁸	2.05·10 ⁻⁸	questo lavoro
350 °C	400 °C	450 °C	

Tabella 1 Valori di permeabilità di idrogeno: confronto con dati di letteratura.

Prove di steam reforming combinato metano e AV

La campagna sperimentale riguardante lo steam reforming del metano è stata suddivisa in due serie di prove. Nella prima si è utilizzata acqua distillata (cosiddetta prova di “bianco”) mentre nella seconda serie si è utilizzato il distillato delle acque di vegetazione al fine di verificare gli eventuali vantaggi in termini di produzione di idrogeno.

Le condizioni operative, identiche per entrambe le serie di prove, sono le seguenti:

- temperatura di reazione: 450 °C
- pressione del lumen: variabile da 100 kPa a 500 kPa
- portata di azoto di lavaggio nella shell: 200 Ncm³/min
- portata di alimentazione di acqua o distillato intermedio di AV: 5 g/h
- portata di alimentazione di metano: 26 Ncm³/min

I risultati delle prove sperimentali sono riportati in figura 5:

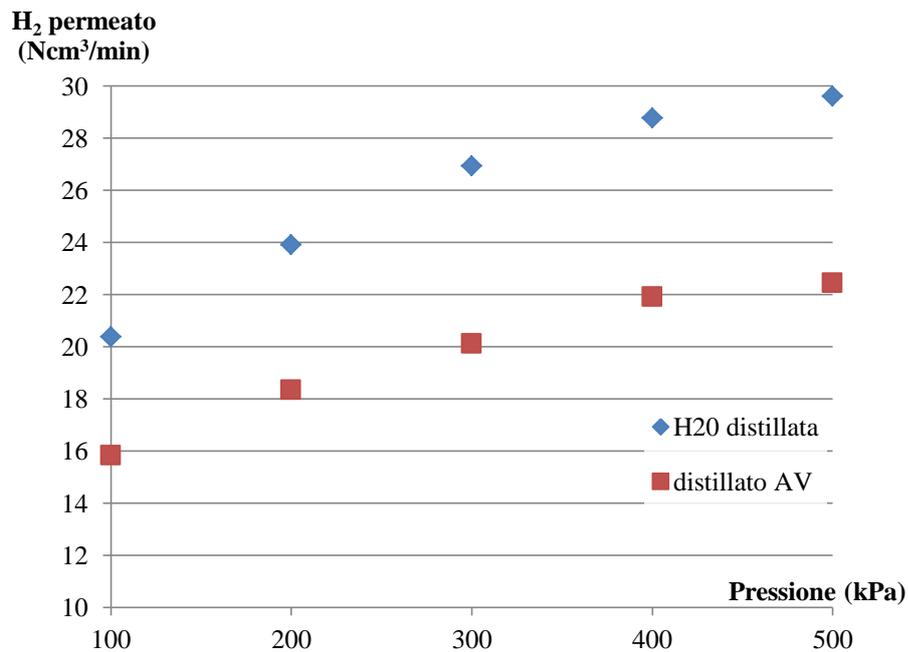


Figura 5 Idrogeno permeato al variare della pressione nel lumen, confronto nel caso di alimentazione costituita da acqua distillata e nel caso di alimentazione costituita da distillato intermedio di AV.

Contrariamente alle aspettative, la quantità di idrogeno permeato nel caso di steam reforming con acqua distillata è maggiore rispetto al caso di reforming con distillato intermedio di acqua di vegetazione. Tali risultati sperimentali mettono in evidenza l'inopportunità dal punto di vista pratico dell'utilizzo del distillato di AV per lo steam reforming del metano.

Prove di steam reforming delle AV

Fissati due valori di portata di alimentazione del distillato (10-15 g/h) per ciascuno di esso, operando a temperatura costante (450 °C), si è fatta variare la pressione. In particolare si sono effettuate sia prove con incremento di pressione (100-300-500 kPa) che con decremento di pressione (500-300-100 kPa).

I risultati delle prove sperimentali vengono discussi sulla base dei seguenti parametri:

- H₂ permeato
- H₂ retentato
- H₂ totale
- Hydrogen yield (HY)

I risultati in termini di idrogeno permeato, relativi alla prova con alimentazione 10 g/h, sono rappresentati in figura 6:

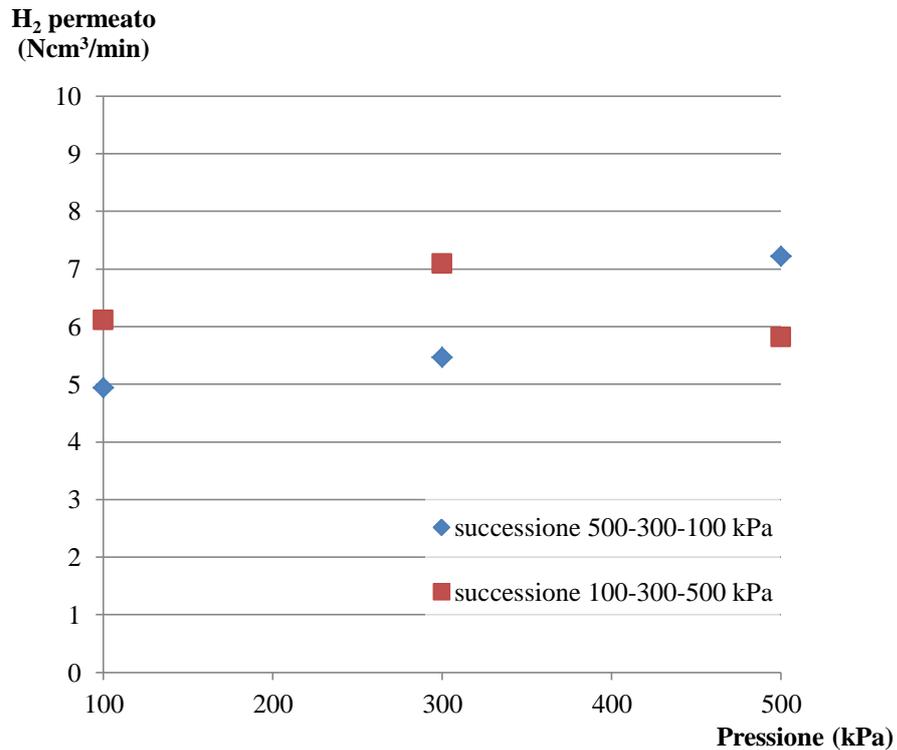


Figura 6 Idrogeno permeato al variare della pressione di reazione (lumen).

Come si può osservare dal grafico a parità di pressione esiste una differenza, in termini di idrogeno permeato, tra la serie di prove effettuate con incremento di pressione e quella effettuata con decremento di pressione. In altre parole, rimanendo invariate tutte le condizioni, non si sono ottenuti gli stessi valori di idrogeno permeato. Ciò è dovuto al cosiddetto “*effetto sporcamento*” del catalizzatore, cioè una progressiva perdita di efficienza del catalizzatore dovuta alla formazione di coke sulla sua superficie. A conferma di ciò, durante la rigenerazione del catalizzatore effettuata con idrogeno è stata verificata la formazione di metano.

I risultati gascromatografici, utili ai fini del calcolo dell'idrogeno di retentato, sono riportati in figura 7:

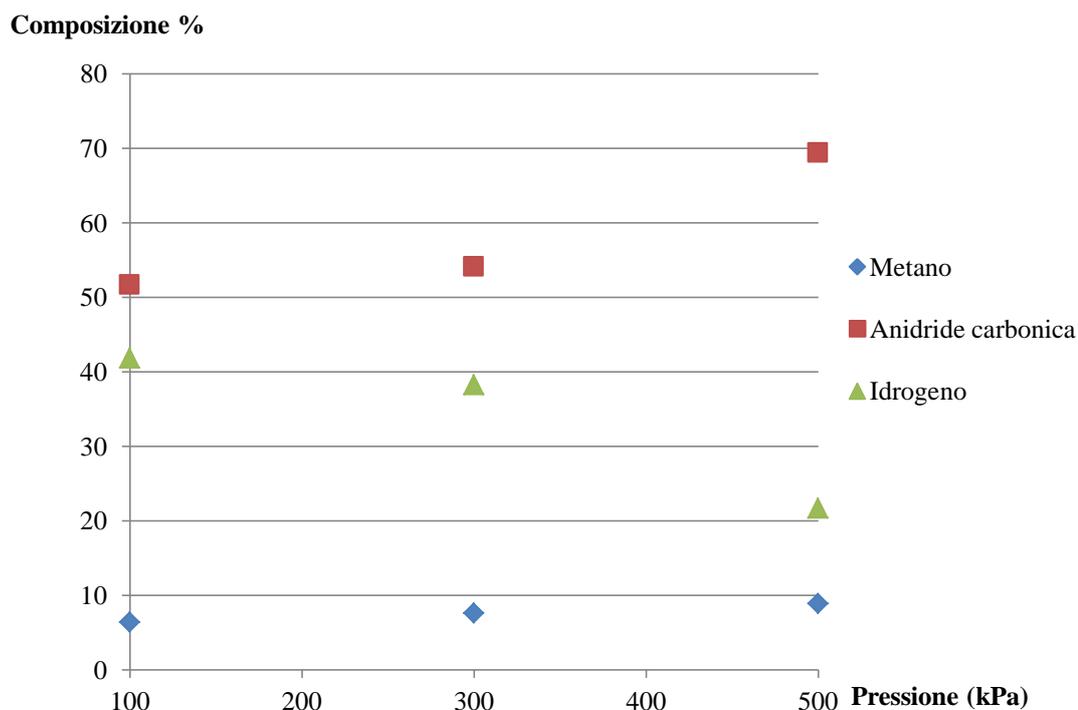


Figura 7 Composizione della fase gassosa del retentato.

La percentuale di idrogeno nella corrente di retentato diminuisce all'aumentare della pressione di reazione poiché così si realizza un incremento di forza spingente (*driving force*) che favorisce la permeazione. Il metano, presente in composizioni percentuali inferiori al 10%, aumenta con la pressione e deriva da reazioni "secondarie" quali la decomposizione dei composti organici presenti nelle AV. Le principali reazioni che invece concorrono alla formazione di CO₂ sono la water gas shift e la reazione di Boudouard.

Le portate di idrogeno ed i valori di hydrogen yield sono riassunti nella seguente tabella:

	100 kPa	300 kPa	500 kPa
H₂ permeato (Ncm³/min)	4.9	6.3	5.8
H₂ retentato (Ncm³/min)	2.1	1.5	0.3
H₂ totale (Ncm³/min)	7.0	7.8	6.1
HY (kg_{H2}/t_{distillato AV})	2.6	3.4	3.1

Tabella 2 Portate di idrogeno e HY.

Il massimo valore di hydrogen yield si registra a P=300 kPa: in queste condizioni con il reforming di una tonnellata di distillato di acqua di vegetazione si ottengono circa 3.4 kg di idrogeno.

I risultati in termini di idrogeno permeato, relativi alla prova con alimentazione 15 g/h, sono rappresentati in figura 8:

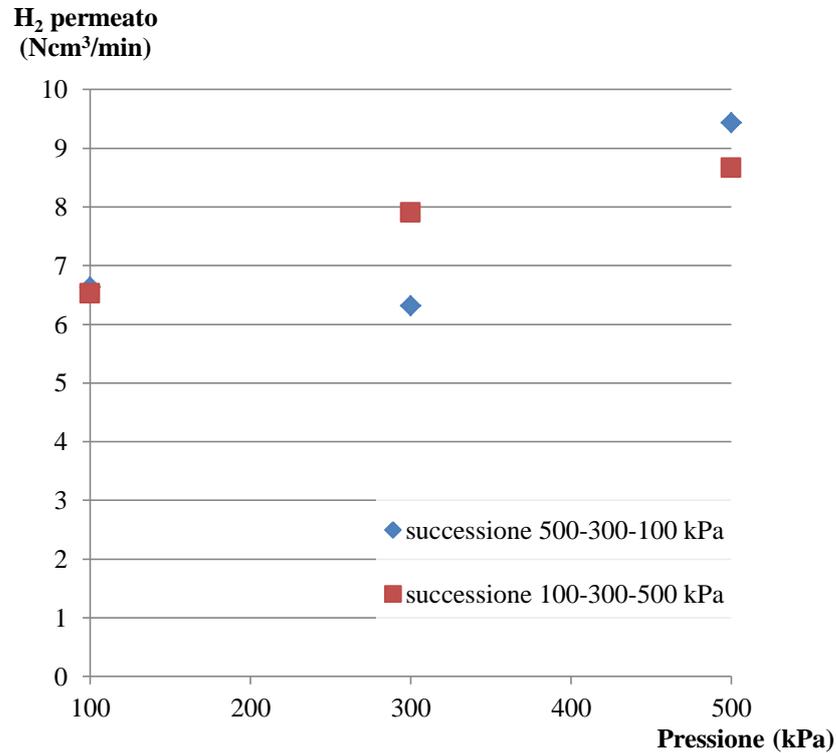


Figura 8 Idrogeno permeato al variare della pressione di reazione (lumen).

Rispetto alle prove effettuate con una portata di 10 g/h si registra un incremento generalizzato delle portate di idrogeno permeato. L'effetto sporco del catalizzatore è visibile nelle prove con pressione P=300 kPa e P= 500 kPa mentre risulta poco apprezzabile nelle prove effettuate a P=100 kPa, caratterizzate da portate più basse e quindi da un errore sperimentale percentualmente più alto.

I risultati gascromatografici relativi alla corrente di retentato sono riportati in figura 9:

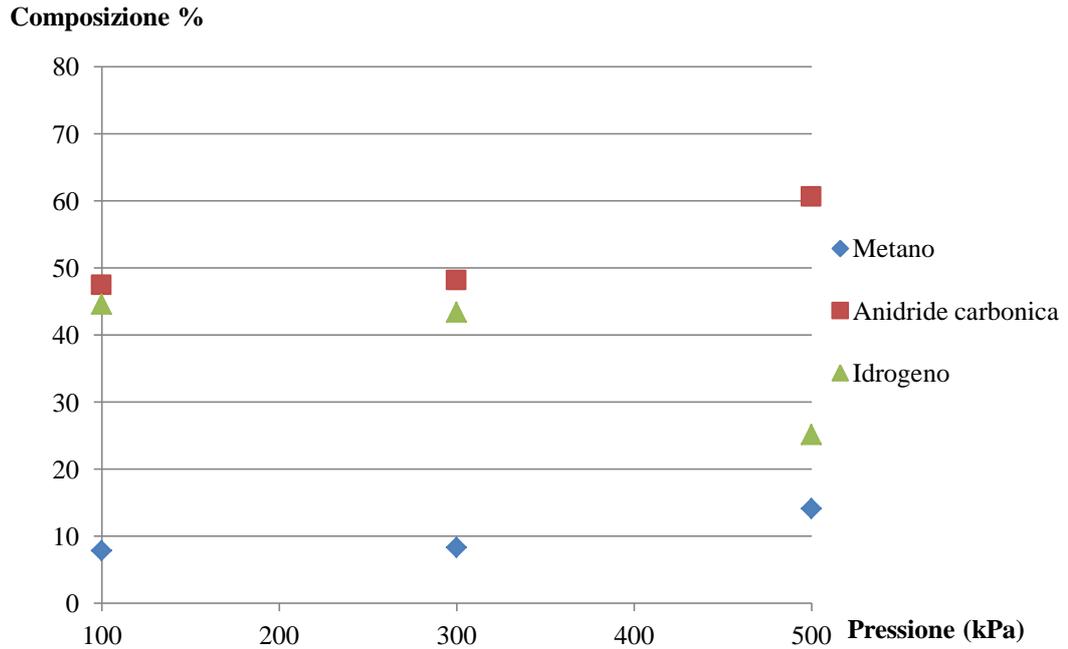


Figura 9 Composizione della fase gassosa del retentato.

Le portate di idrogeno ed i valori di hydrogen yield sono riassunti nella seguente tabella:

	100 kPa	300 kPa	500 kPa
H₂ permeato (Ncm³/min)	6.6	7.1	8.7
H₂ retentato (Ncm³/min)	3.4	2.7	0.8
H₂ totale (Ncm³/min)	10.0	9.8	9.4
HY (kg_{H2}/t_{distillato ΔV})	2.4	2.5	3.1

Tabella 3 Portate di idrogeno e HY.

I dati di tabella 3 evidenziano un andamento lievemente decrescente dell'idrogeno totale con l'aumento della pressione; l'effetto termodinamico (reazione di steam reforming favorita a basse pressioni) prevale sull'effetto *driving force* che, analizzando i dati relativi all'idrogeno permeato, risulta comunque marcato.

Conclusioni

Questa tesi di laurea ha avuto lo scopo di valutare la possibilità di utilizzare le acque di vegetazione dei frantoi oleari (AV) come biomassa per la produzione di idrogeno che è considerato un'alternativa ai combustibili fossili in grado di introdurre significativi vantaggi in ambito economico-ambientale. Infatti, l'idrogeno è un vettore di energia ed in quanto tale deve essere ricavato da fonti primarie. In particolare, con il processo studiato le AV altamente inquinanti per la presenza di fenoli anziché rappresentare un problema per l'ambiente diventano una fonte di energia "verde".

In questa ottica, nelle sperimentazioni eseguite presso i laboratori dell'ENEA di Frascati è stata verificata la possibilità di utilizzare le acque di vegetazione come fonte primaria per la produzione di idrogeno mediante un processo di "steam reforming".

La reazione di steam reforming delle acque di vegetazione (opportunamente pretrattate) ha avuto luogo in un reattore a membrana, collocato all'interno di un apparato sperimentale.

La membrana utilizzata (Pd-25% Ag) ha una lunghezza di circa 144 mm, un diametro di 10 mm e uno spessore di 150 μm . La cavità della membrana viene riempita con 10 grammi di catalizzatore (BASF SP-01 T 1% Pt su allumina, dimensioni pellets 1.5 mm x 1.5 mm).

Il principale vantaggio dell'utilizzo di un reattore a membrana per la produzione di idrogeno rispetto a molti processi tradizionali è quello di ottenere conversioni più elevate poiché uno dei prodotti di reazione (l'idrogeno) viene continuamente rimosso dall'interno del reattore.

Prima di procedere con le prove di steam reforming, nella prima fase della sperimentazione ci si è soffermati sulle prove per caratterizzare la membrana in termini di permeabilità. I valori che si sono ottenuti dalle prove di permeazione sono in linea con quelli presenti in letteratura sull'utilizzo di membrane in lega Pd-Ag (con Ag al 25% in peso).

Le prove di steam reforming delle acque di vegetazione sono state effettuate mantenendo costante la temperatura del reattore ($T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$) e facendo variare la pressione di reazione (100-300-500 kPa) e la portata di acqua di vegetazione alimentata (15-10-5 g/h).

L'obiettivo è stato quello di verificare sperimentalmente la produzione di idrogeno da steam reforming all'interno del reattore a membrana. Il parametro più significativo per discutere i risultati è la resa in idrogeno (hydrogen yield): espressa in $\text{kg}_{\text{H}_2}/\text{t}_{\text{AV}}$ dà un'idea della quantità di idrogeno prodotta e separata attraverso la membrana per ogni tonnellata di acqua di vegetazione alimentata all'impianto. Le prove sperimentali hanno mostrato valori di hydrogen yield compresi nell'intervallo 1.2-1.7 $\text{kg}_{\text{H}_2}/\text{t}_{\text{AV}}$. La fluttuazione di tali valori dipende dalle

diverse condizioni operative dell'impianto che influiscono sia sulla termodinamica della reazione di reforming sia sulla permeabilità della membrana.

I valori di resa in idrogeno ottenuti corrispondono a circa $5-7 \text{ €/t}_{AV}$ che vanno aggiunti al costo evitato per lo spargimento al suolo che è di circa 4 €/t_{AV} . Questi valori sono abbastanza promettenti per ritenere giustificato un ulteriore approfondimento di questo processo volto principalmente:

- ad individuare le condizioni operative ottimali per la reazione di steam reforming delle acque di vegetazione all'interno del reattore a membrana;
- ad analizzare in dettaglio i bilanci energetici del processo.

In particolare, da una prima analisi risulta che i consumi energetici potrebbero influire notevolmente sui costi di gestione. Quindi, possono essere previsti opportuni recuperi termici dalle apparecchiature di processo, l'utilizzo del calore proveniente dalla combustione delle sanse e la combustione della corrente gassosa di retentato. Particolarmente, tale analisi energetica integrale dovrà essere riferita ad un progetto quanto più integrato con le altre apparecchiature dei frantoi medio-piccoli che costituiscono buona parte degli impianti italiani.