# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI "FEDERICO II" FACOLTÀ D'INGEGNERIA



## Corso di Laurea Magistrale In Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

# Produzione di idrogeno ultrapuro da reazioni di reforming

## attraverso processi a membrana

## **Relatore:**

Prof. Ing. Massimiliano Fabbricino

Ing. Silvano Tosti

**Correlatore:** 

Dott. Fabio Borgognoni

Anno Accademico 2011/2012

Candidato:

Emanuele De Trucco

Matricola: M67/04

### Introduzione

Nel presente lavoro di tesi viene descritta un'attività sperimentale per la produzione di idrogeno ultrapuro attraverso le reazioni di steam reforming e reforming autotermico del metano. Le attività sperimentali sono state svolte presso i laboratori dell'ENEA di Frascati dove è presente un impianto a membrana costituito da un reformer convenzionale seguito da un modulo a membrana multitubo.

L'idrogeno possiede caratteristiche peculiari: come vettore energetico è ottenibile da una pluralità di fonti e ha un impatto ambientale praticamente nullo se le fonti di produzione sono rinnovabili poiché la sua combustione dà come unico prodotto l'acqua. In particolare, la produzione di idrogeno da fonti rinnovabili ed il suo utilizzo nelle celle a combustibile potrebbero essere auspicabilmente un'alternativa all'utilizzo dei combustibili fossili ritenuti responsabili dei cambiamenti climatici attraverso l'effetto serra.

Le celle a combustibile sono convertitori energetici di tipo elettrochimico in grado di convertire l'energia chimica di un combustibile direttamente in energia elettrica. Ad esempio, le celle a combustibile alimentate ad idrogeno hanno un elevato rendimento generando energia in maniera pulita: i veicoli così alimentati emettono solo acqua permettendo così la riduzione di gas inquinanti. L'uso dell'idrogeno su scala globale come vettore energetico richiede però la predisposizione anche di una vasta gamma di infrastrutture che ne rendano economiche ed affidabili tutte le fasi del suo impiego (produzione, trasporto, accumulo, usi finali). Nel caso specifico dell'autotrazione si devono sviluppare unitamente alle celle a combustibile anche serbatoi per equipaggiare i veicoli, sistemi di trasporto e reti di distribuzione paragonabili a quelli dei carburanti tradizionali. E' proprio nella prospettiva di alimentare celle a combustibile atte alla propulsione di veicoli elettrici che si colloca la presente tesi. Infatti, la produzione dell'idrogeno potrebbe avvenire direttamente a bordo del veicolo attraverso reazioni di reforming: in questo modo si evita l'immagazzinamento di idrogeno a bordo del veicolo e la necessità di allestire infrastrutture per la sua distribuzione.

In questo lavoro di tesi sono stati dapprima individuati i principali metodi di produzione dell'idrogeno. Nell'ambito della produzione da reazioni di reforming di idrocarburi o alcoli è stato posto l'accento sull'impianto sperimentale impiegato presso il "Laboratorio Membrane" dell'ENEA di Frascati. Si tratta di un impianto pilota nel quale l'idrogeno prodotto in un reattore convenzionale attraverso reazioni di reforming è separato in un dispositivo a membrana sviluppato e costruito in ENEA. Questo dispositivo è costituito da un modulo multi-tubo dove sono alloggiate 19 permeatori in lega Pd-Ag che permettono la separazione selettiva dell'idrogeno che viene così recuperato come gas ultrapuro.

Nello specifico, lo scopo principale di questo lavoro è stato quello di valutare l'effetto dell'aggiunta di catalizzatore (BASF SP-01 T 1% Pt su alumina, dimensioni pellets 1.5x1.5 mm) all'interno dei tubi permeatori in lega Pd-Ag. Il letto di catalizzatore ha lo scopo di promuovere la reazione di water gas shift (WGS) che permette di convertire la CO residua in idrogeno riducendo le emissioni di inquinanti ed aumentando la resa in idrogeno.

Nella prima fase della sperimentazione sono state condotte prove di permeazione dei tubi permeatori. Si è potuto constatare che i meccanismi di trasporto di idrogeno attraverso le membrane sono in accordo con la legge di Sieverts ed i valori di permeabilità misurati sono risultati essere in linea con quelli presenti in letteratura sull'utilizzo di membrane dense in lega Pd-Ag.

Lo studio effettuato è stato quindi focalizzato sull'effetto dei principali parametri operativi quali pressione, temperatura e portate di alimentazione del reformer nella produzione di idrogeno tramite steam reforming e reforming auto termico di metano.

Per ottenere maggiori informazioni riguardanti la resa effettiva dei diversi processi che hanno luogo nel sistema sperimentale si è effettuata anche l'analisi gascromatografica su campioni delle correnti in uscita dal reformer e dal modulo permeatore. Elaborando i dati tratti da queste analisi si è potuta calcolare la resa in idrogeno  $H_{2yield}$  (hydrogen yield).

Dalle prove sperimentali si è visto che la resa di idrogeno è principalmente influenzata da alte pressioni, temperature elevate e basse portate di alimentazione. I valori migliori in termini di  $H_{2yield}$  per valori di portate

di alimentazione costanti, si sono ottenuti, per alti valori di pressione (5 bar) e per un valore di temperatura del modulo multitubo di 400°C. Nel caso di steam reforming la condizione operativa che ha restituito la resa di idrogeno maggiore per il set di prove con portata di alimentazione variabili è stata la seguente: portata di CH<sub>4</sub> pari a  $0.645 \cdot 10^{-3}$  mol s<sup>-1</sup>, temperatura membrane 350°C e pressione operativa di 3.5 bar. Per quanto riguarda le prove di reforming autotermico, invece, la resa maggiore di idrogeno si è ottenuta per una portata molari di CH<sub>4</sub> di  $0.4 \cdot 10^{-3}$  mol s<sup>-1</sup>, temperatura delle membrane di 350 °C e pressione operativa di 3.5 bar.

Per la campagna sperimentale riguardante lo steam reforming del metano, il valore più alto in termini di idrogeno prodotto è stato di  $1.059 \cdot 10^{-3}$  mol s<sup>-1</sup>. Tale valore è stato ottenuto per il set di prove dove si è investigato sugli effetti della portata di alimentazione e per quanto detto prima in termini di resa di idrogeno, si è ottenuto per il valore di portata più basso ( $0.5 \cdot 10^{-3}$  mol s<sup>-1</sup>).Nel caso di reforming autotermico, invece, il valore maggiore di idrogeno prodotto è stato pari a  $1.44 \cdot 10^{-3}$  mol s<sup>-1</sup>, valore ottenuto durante il set di prove con la variazione di temperatura delle membrane e precisamente per il valore di 400 °C.

E' stato pure verificato che in tutte le prove il sistema è stato in grado di produrre idrogeno ultrapuro adatto alla alimentazione di celle a combustibile ad alto rendimento (PEM fuel cell). Inoltre, la reazione di WGS in tutti i casi esaminati ha un peso marginale sulla produzione finale di idrogeno e che l'aggiunta di catalizzatore all'interno dei tubi permeatori non è molto efficace ai fini dell'aumento della resa in idrogeno del sistema a membrana costituito dal reformer convenzionale e dal modulo a membrana multi-tubo.

#### 1. Idrogeno: metodi di produzione

L'idrogeno può essere prodotto da tutte le fonti energetiche primarie. Si può fare una distinzione se si utilizzano fonti non rinnovabili oppure fonti energetiche rinnovabili. Attualmente, la principale fonte di produzione è quella da combustibili fossili. Oltre ai sistemi di produzione diretta dell'idrogeno questo elemento è un principale sottoprodotto del ciclo di produzione del polivinile di cloruro e della raffinazione del petrolio.

L'enorme vantaggio dei sistemi di produzione da fonti non rinnovabili è l'utilizzo di combustibili sufficientemente diffusi e a basso costo. Questo unitamente al fatto di poter contare su alte produttività e comprovate tecnologie rende il costo di produzione dell'idrogeno concorrenziale. Tralasciando gli aspetti economici, la produzione da fonti non rinnovabili e in particolare da combustibili fossili ha però l'inconveniente di produre grandi quantità di  $CO_2$ . La fig. 1.1 riassume le principali fonti di produzione ed i processi di conversione con cui è possibile ottenere idrogeno. Alcuni processi di produzione, in particolare quelli che sfruttano le fonti fossili come fonte primaria, dovrebbero essere affiancati da sistemi di confinamento della  $CO_2$  in modo da eliminare o comunque limitare l'immissione in atmosfera di tale gas.



Fig.1.1 - Fonti di produzione dell'idrogeno [13]

Attualmente, dei 500 miliardi di Nm<sup>3</sup>di idrogeno prodotti annualmente a livello mondiale, circa 190 miliardi rappresentano un sottoprodotto dell'industria chimica (ad esempio dagli impianti cloro – soda, dai processi di produzione del polivinile di cloruro, PVC che fornisce il 38% dell'idrogeno mondiale, dalla raffinazione del petrolio greggio che contribuisce al 2% circa della produzione), mentre la maggior frazione deriva dai combustibili fossili, gas naturale ed olio pesante, attraverso processi di reforming e di ossidazione parziale. Tali processi prevedono la produzione del gas attraverso successivi stadi di raffinazione e di frazionamento delle molecole degli idrocarburi fino alla completa eliminazione del carbonio

In questa tesi si è studiata la produzione di idrogeno da processi di steam reforming, di cui segue una breve descrizione.

Lo steam reforming del gas metano (SMR) è il processo più diffuso e altamente commercializzato attraverso il quale si produce circa il 48% dell'idrogeno mondiale. Questo metodo può essere applicato anche ad altri idrocarburi come l'etanolo e la nafta. Generalmente non vengono impiegati idrocarburi più pesanti perché questi potrebbero contenere impurità che favorirebbero reazioni secondarie indesiderate. Tale processo richiede una temperatura operativa di circa 800°C ed una pressione di 2.5 MPa, in modo che, in presenza di un catalizzatore, il carbonio venga ossidato e liberato idrogeno dalla molecola, con produzione di monossido di carbonio. Ulteriore idrogeno viene prodotto facendo reagire il monossido di carbonio della precedente razione con vapore, ottenendo come prodotti idrogeno ed anidride carbonica. Tali reazioni, saranno spiegate in dettaglio successivamente.

Di seguito si riportano le fasi dell'intero processo di produzione di idrogeno che vengono adottate a livello industriale:

- *Desolforazione:* serve per eliminare lo zolfo ed i suoi composti in processi inerenti alla lavorazione di sostanze prevalentemente organiche, al fine di evitare l'avvelenamento dei catalizzatori.
- *Reforming catalitico*: la carica desolforata viene fatta reagire con il vapore ad alta temperatura (700–900 °C), sulla superficie di catalizzatori a base di nichel. Ha luogo una reazione chimica altamente endotermica (ΔH = 206 kJ/mol) e richiede perciò grandi quantità di calore.
- Water gas shift: in uscita dal reformer, il monossido di carbonio viene convertito in anidride carbonica

facendolo reagire col vapore ancora presente nella corrente gassosa ottenendo così un'ulteriore produzione di idrogeno.

- *Separazione della CO*<sub>2</sub>: la CO<sub>2</sub> viene rimossa per assorbimento con soluzioni alcaline, per separazione con membrane o, come avviene in tutti i nuovi impianti, con un processo selettivo a pressione variabile.
- *Metanizzazione:* vengono eliminate le impurità residue costituite da CO, CO<sub>2</sub>e gas inerti trasformandole in metano.

## **1.1. Descrizione dell'impianto sperimentale**

Nella figura 1.2 è riportata la foto dell'impianto realizzato presso i laboratori dell'ENEA Frascati, per la produzione di idrogeno ultrapuro da reazioni di steam reforming e reforming ossidativo di metano.



*Fig.1.2* – Impianto sperimentale reattore multi-tubo

L'impianto è costituito da un reattore tradizionale operante ad alta temperatura, accoppiato ad un modulo a membrana contenente 19 tubi di Pd-Ag capaci di separare selettivamente l'idrogeno prodotto nel reattore. Lo schema generale di tale impianto è riportato in figura 1.3.



Fig.1.3 -Schema dell'impianto sperimentale per le prove di reforming

L'impianto si può suddividere in nove zone:

- Alimentazione
- Vaporizzazione
- Preriscaldamento
- Reattore ad alta temperatura
- Condensatore
- Modulo a membrane
- Linea reformer
- Linea retentato
- Misure di gas cromatografia
- Sistema di controllo e acquisizione dati

## **1.2.** Il reattore ad alta temperatura

Il reattore è costituito da un cilindro coassiale di acciaio inossidabile di dimensioni 180 mm di lunghezza, 155 mm di diametro e uno spessore di parete di 2 mm.

Superiormente il reattore è chiuso da una flangia in acciaio e la tenuta gas è assicurata da una guarnizione di rame.

Un forno elettrico, cilindrico, esterno al reattore consente di raggiungere elevate temperature (850 °C): la temperatura è controllata da termocoppie (TC) posizionate all'interno del reattore e a contatto con la superficie esterna del reattore. Le temperature elevate sono adottate per favorire la reazione di reforming di metano che è fortemente endotermica.

All'interno del reattore si è posto un letto di catalizzatore pari a 200 gr di Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con Pt 0.5 wt. % ("Escat 26" Engelhard). Il catalizzatore viene mantenuto a contatto con le pareti esterne del reattore mediante l'utilizzo di un tubo cilindrico posto nella parte centrale del reattore. Così facendo il catalizzatore alloggia in una corona circolare in modo da garantire un più efficiente trasferimento di calore e, quindi, una distribuzione uniforme di temperatura nel letto di catalizzatore.

In figura 1.4 viene riportata la foto del reattore ad alta temperatura.



**Fig. 1.4** – Reattore ad alta temperatura: vista interna con il letto di catalizzatore (a sinistra), vista esterna con il forno di riscaldamento (a destra)

A valle del reattore ad alta temperatura è posto, come si vede anche dallo schema, un condensatore che ha la funzione di separare l'acqua. La finalità del condensatore è quella di massimizzare la pressione parziale di idrogeno nella corrente gassosa inviata nel modulo permeatore e, quindi, incrementare l'idrogeno recuperato. Oltre all'acqua in eccesso di solito è possibile trovare prodotti di reazioni secondarie come per esempio l'acetaldeide, o tracce di carbone formatosi all'interno del reformer.

## 1.3. Modulo a membrana multi-tubo

Il modulo permeatore è composto da più parti assemblate tra loro, alcune delle quali progettate e costruite presso i laboratori dell'ENEA Frascati.

Come raffigurato nello schema di figura 1.5, all'interno del modulo a membrana possono essere individuate tre zone. La prima, quella più in alto, è la zona dove arrivano i prodotti di reazione del reattore ad alta temperatura (reformer). Questa camera presenta nella parte inferiore gli ingressi di alimentazione delle singole membrane in Pd-Ag.

La seconda zona è rappresentata dalle membrane. I prodotti di reazione del reattore arrivati nella prima camera del modulo permeatore, giungono all'interno delle membrane grazie a dei sottili tubi di acciaio. Qui, l'idrogeno, presente nella miscela gassosa, permea attraverso le membrane ed entra nella terza zona, mentre i rimanenti gas (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ecc.) escono da una linea secondaria sotto forma di gas retentato.

La terza zona è quella di volume maggiore ed è rappresentata dal mantello (shell), ed è la camera dove sono racchiuse le membrane e da dove viene recuperato l' $H_2$  permeato tramite pompa da vuoto.



Fig.1.5 – Schematizzazione del modulo permeatore multi-membrana

In figura 1.6 A) è mostrato il modulo permeatore smontato: in particolare può essere riconosciuta la zona della prima camera, dove sono fissati i tubi in acciaio che portano i gas del reattore ad alta temperatura fin dentro le membrane. La tenuta gas della camera cilindrica in acciaio è assicurata da una guarnizione in rame. Nella figura 1.6 B) è possibile riconoscere l'intero modulo separatore con tre fasce scaldanti esterne. Le resistenze elettriche consentono di portare la temperatura nella zona superiore a 150 °C e nella zona della shell, dove all'interno sono contenute le membrane in Pd-Ag, a 350 °C.





Fig.1.6 – Particolare flange, zona ingresso reformer (A); mantello modulo permeatore (B)

Le membrane all'interno della shell sono poste verticalmente e sono fissate superiormente nel lato superiore al di sotto della prima camera, come illustrato nella foto di figura 1.7.

Per quanto riguarda la tenuta della parte interna tra membrane e flangia in acciaio inox, si è fatto affidamento a raccordi di tipo VCR.



Fig.1.7 – Disposizione delle membrane all'interno del modulo permeatore

# 1.3.1. Tubi permeatori in Pd-Ag

Le membrane sono costituite da tubi in palladio-argento aventi le seguenti caratteristiche: lunghezza (L) di circa 250 mm, diametro  $\phi$  di 10 mm e spessore di 150  $\mu$ m. Tutte insieme hanno superficie di permeazione pari a 0.156 m<sup>2</sup>.

La configurazione delle membrane è di tipo finger-like fig.1.8, vale a dire soltanto una delle due estremità dei tubi permeatori è fissata a tenuta all'impianto, mentre l'altra estremità (chiusa) è libera. Tale configurazione permette l'estensione/contrazione della membrana all'interno della shell durante i cicli di idrogenazione/deidrogenazione senza produrre nessuna sollecitazione meccanica.



Fig.1.8 – Dettaglio di un tubo permeatore

All'interno di ogni tubo permeatore, nella sezione anulare, è stato alloggiato un catalizzatore (BASF SP-01-T 1% Pt su allumina, dimensioni pellets 1.5x1.5 mm) figura 1.9.



*Fig.1.9 – Catalizzatore* (BASF SP-01-T 1% Pt su alumina, dimensioni pellets 1.5x1.5 mm)

All'interno di ciascuna membrana è stato disposto il catalizzatore andando ad occupare l'intero volume a disposizione: sono stati inseriti circa 23 gr in ogni membrana, per una quantità totale di 438.5 gr. L'aggiunta del catalizzatore ha permesso di realizzare un reattore a membrana costituito da 19 tubi in parallelo.

La temperatura operativa del modulo a membrane è inferiore a quella del reattore ad alta temperatura, infatti, le membrane vengono mantenute a temperature nell'intervallo 300-400 °C. In queste condizioni di temperatura la reazione di water gas shift produce idrogeno da CO e vapore,.

Infatti, la corrente gassosa composta principalmente da  $CO_2$ , CO,  $CH_4$  ed  $H_2$ , passa attraverso il catalizzatore che promuove la reazione di water gas shift. La membrana rimuove selettivamente solo l'idrogeno dal lumen dei tubi permeatori mentre i gas, compresa una piccola percentuale di idrogeno, non permeati vanno a costituire la corrente di retentato, che fluisce verso l'esterno da una linea secondaria.

Tale meccanismo è illustrato schematicamente nella figura 1.10, che è relativa al caso di una singola membrana.



*Fig.1.10*–Schema di funzionamento di un reattore a membrana costituito da una singola membrana

#### **1.4.** Confronto tra steam reforming e reforming autotermico

Come ultima analisi, si è messo in luce la differenza tra le due campagne sperimentali eseguite. Dai risultati ottenuti al termine delle prove sperimentali, si è visto che lo steam reforming del metano ha restituito valori inferiori di produzione di idrogeno e di  $H_{2yield}$  rispetto al caso autotermico. Il paragone può essere effettuato sul primo set di prove dove si è operato con lo stesso valore di portata di alimentazione di metano in ingresso (1.1•10<sup>-3</sup> mol s<sup>-1</sup>) e lo stesso valore di temperature del reformer (850 °C) e delle membrane (350 °C), variando la pressione da 1 a 5 bar. La differenza tra steam reforming e reforming autotermico si evince dalle figure 1.14 e 1.15 nelle quali sono riportati rispettivamente i valori diH<sub>2</sub> permeato e di H<sub>2yield</sub>.



*Fig.1.14* –  $H_2$  permeato attraverso il modulo permeatore in funzione della pressione



Fig.1.15 – H<sub>2vield</sub> in funzione della pressione

## 1.5. Confronto con i dati di letteratura

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di studiare l'influenza del catalizzatore sulla produzione e permeazione di idrogeno rispetto a precedenti prove riportate in letteratura nelle quali il catalizzatore all'interno delle membrane non era presente.

Da quanto si è visto dalle prove sperimentali, la reazione di WGSR, in tutti i casi esaminati, ha un peso marginale sulla produzione finale di idrogeno, a causa della scarsa presenza di acqua nella corrente gassosa che entra nel modulo permeatore. Infatti, la presenza del condensatore a valle del reformer rimuove la maggior parte del vapore prima dell'ingresso dei gas nel modulo multitubo. I dati di portata molare dell'idrogeno permeato e confrontati con i valori riportati in letteratura sono riassunti in tabella 1.1.

CH₄ st CH	team refo T <sub>ref</sub> =85 T <sub>membrane</sub> 4=1.073 r	orming I° set 0°C; =350°C mol s <sup>-1</sup> •10 <sup>-3</sup>	CH <sub>4</sub> steam reforming II° set $T_{ref}=850 \text{ °C};$ P= 3.5 bar CH <sub>4</sub> =0.645 mol s <sup>-1</sup> •10 <sup>-3</sup>			CH <sub>4</sub> steam reforming III° set T <sub>ref</sub> =850 °C; T <sub>membrane</sub> =350°C P=3.5 bar			
P [bar]	H <sub>2out</sub> [mol s <sup>-1</sup> •10 <sup>-3</sup> ]		T.	H <sub>2out</sub> [mol s <sup>-1</sup> •10 <sup>-3</sup> ]		CH <sub>4</sub>	T.	H <sub>2out</sub> [mol s <sup>-1</sup> •10 <sup>-</sup> <sup>3</sup> ]	
	Questo lavoro	Dati lett. [3]	membrane [°C]	Questo lavoro	Dati lett. [3]	[mois •10 <sup>3</sup> ]	[°C]	Questo lavoro	Dati lett. [3]
1	0.74	0.50	300	1.03	1.10	0.5	300	0.784	1.61
3	0.96	1.40	350	1.03	1.70	0.65	350	1.059	1.70
5	1.04	1.80	400	1.09	1.80	1.1	400	1.059	2.69

Tab.1.1 – Confronto dei valori di idrogeno permeato per la reazione di steam reforming del metano

L'unico caso in cui si è registrato un aumento della produzione rispetto ai dati di letteratura è stato nel set di prove dove è stata fatta variare la pressione passando da  $0.50 \cdot 10^{-3}$  mol s<sup>-1</sup> a  $0.74 \cdot 10^{-3}$  mol s<sup>-1</sup> di idrogeno alla pressione di 1 bar. In tutti gli altri casi esaminati i valori ottenuti sono nettamente inferiori a quelli della campagna sperimentale dove non è stato utilizzato il catalizzatore. Per quanto riguarda i set di prove per le reazione di reforming autotermico, dal confronto si sono ottenuti i risultati riportati in tabella 1.2:

Reform	ning autot	ermico I°	Reformin	g autoter	mico IIº	Reforming autotermico III°			
	set			set		set			
	T <sub>ref</sub> =850 °	°C;	T	ref=850 °C	2;	T <sub>ref</sub> =850 °C;			
Т	membrane=3	50°С	] ]	P=3.5 bar		T <sub>membrane</sub> =350°C			
CH4	=1.11 mol	s <sup>-1</sup> •10 <sup>-3</sup>	CH <sub>4</sub> =1	.11 mol s	<sup>-1</sup> •10 <sup>-3</sup>	P=3.5 bar			
P [bar]	H <sub>2out</sub> [mo	ol s <sup>-1</sup> •10 <sup>-3</sup> ]	T. membran e [°C]	H <sub>2out</sub> [m	ol s <sup>-1</sup> ] *10 <sup>-</sup> 3	CH <sub>4</sub> [mol/s] *10 <sup>-</sup> 3	H <sub>2out</sub> [mol s <sup>-1</sup> ] *10 <sup>-3</sup>		
	Questo lavoro	Dati lett. [4]		Questo lavoro	Dati lett. [4]		Questo lavoro	Dati lett. [4]	
1	0.8	0.4	300	1.22	0.92	0.4	0.864	1.15	
3	1.22	1.1	350	1.34	1.32	0.68	1.074	1.2	
5	1.37	1.5	400	1.44	1.67	1.1	1.340	1.32	

Tab.1.2 – Confronto dei valori di idrogeno permeato per la reazione di reforming autotermico

Come è possibile vedere dalla tabella, l'incremento maggiore della produzione si è avuto in due casi: il primo, nel set di prove in cui si è indagato sulla variazione di pressione ed il secondo caso, invece, riguarda il set di prove dove si è fatta variare la temperatura delle membrane. Infatti, alla pressione operativa di un bar si è registrato un aumento di idrogeno permeato da $0.4 \cdot 10^{-3}$  mol s<sup>-1</sup> a  $0.80 \cdot 10^{-3}$  mol s<sup>-1</sup>, mentre nel secondo caso si è riscontrato un incremento di idrogeno permeato passando da  $0.92 \cdot 10^{-3}$  mol s<sup>-1</sup> a  $1.22 \cdot 10^{-3}$  mol s<sup>-1</sup> nel set di prove in cui la temperatura delle membrane era stata fissata a 300 °C,

In tutti gli altri casi le differenze tra i valori misurati e i dati riportati in letteratura sono trascurabili.

## 1.6. Conclusioni

Lo scopo principale della tesi è stato quello di valutare l'effetto dell'aggiunta di catalizzatore (BASF SP-01 T 1% Pt su alumina, dimensioni pellets 1.5x1.5 mm) all'interno dei tubi permeatori in lega Pd-Ag che costituiscono il modulo a membrana. Il letto di catalizzatore ha lo scopo di promuovere la reazione di WGS con vantaggi in termini di produzione di H<sub>2</sub>. Prima di procedere con le sperimentali prove di reazione, nella prima fase della sperimentazione ci si è soffermati sulle prove per caratterizzare i tubi permeatori in termini di permeabilità. I valori che si sono ottenuti sono risultati essere in linea con quelli presenti in letteratura

sull'utilizzo di membrane dense in lega Pd-Ag (con Ag al 25% in peso). Lo studio effettuato è stato focalizzato sulle variazioni di parametri operativi quali pressione, temperatura e portate di alimentazione del reformer. Da quanto si è visto dalle prove sperimentali, la reazione di WGSR in tutti i casi esaminati ha un peso marginale sulla produzione finale di idrogeno. Per lo steam reforming l'unico caso in cui si è registrato un aumento della produzione di idrogeno è stato nel set di prove dove si è indagata l'influenza della pressione: tale incremento si è registrato per la pressione di 1 bar, passando da una produzione di  $0.50 \cdot 10^{-3}$ mol s<sup>-1</sup> a 0.74·10<sup>-3</sup> mol s<sup>-1</sup>. In tutti gli altri casi esaminati i valori ottenuti sono nettamente inferiori alla campagna sperimentale dove non è stato utilizzato il catalizzatore. Invece nel caso di reforming autotermico l'apporto di catalizzatore ha contribuito ad aumentare la produzione di idrogeno, anche se non in tutti i casi esaminati. Anche queste prove sono state condotte facendo variare gli stessi parametri del caso dello steam reforming. L'incremento maggiore della produzione si è avuto in due casi. Precisamente, nel primo set di prove in cui si è indagato sulla variazione di pressione si è avuto un aumento della produzione di idrogeno per la pressione operativa di 1 bar, passando da  $0.4 \cdot 10^{-3}$  mol s<sup>-1</sup> a  $0.80 \cdot 10^{-3}$  mol s<sup>-1</sup>. Nel set di prove dove si è fatta variare la temperatura delle membrane si è registrato un incremento da 0.92 · 10<sup>-3</sup> mol s<sup>-1</sup>a 1.22 · 10<sup>-3</sup> mol s<sup>-1</sup>per la condizione in cui la temperatura delle membrane era stata impostata a 300 °C. In tutti gli altri casi si sono registrate differenze poco significativi. Inoltre si è potuto constatare che i meccanismi di trasporto di idrogeno attraverso le membrane sono in accordo con la legge di Sieverts. Per caratterizzare l'intero processo si è effettuata anche l'analisi gascromatografica dei gas in uscita dal reformer e dal modulo permeatore, per ottenere maggiori informazioni riguardanti la resa effettiva dei processi di reazione. In particolare, l'analisi gas cromatografica ha permesso di valutare quantitativamente la composizione dei gas in uscita (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). Elaborando i dati tratti da queste analisi e soffermandoci sul quantitativo di metano non reagito, si è potuto calcolare l'H<sub>2vield</sub>, che generalmente assume valori bassi per portate elevate dei reagenti in ingresso. I valori massimi di hydrogen yield che si sono registrati per lo steam reforming del metano sono stati di 1.70 nel caso in cui si adoperava una portata di alimentazione di metano di 0.645 · 10<sup>-3</sup> mol s<sup>-1</sup> ed una temperatura di 400 °C. Nel caso di reforming autotermico si è ottenuto un valore massimo di hydrogen yield di 2.16 per un valore di portata di alimentazione di metano pari a 0.4 10<sup>-3</sup> mol s<sup>-1</sup>. Come risultato principale di questo lavoro è stato evidenziato che l'aggiunta di catalizzatore all'interno dei tubi permeatori non è molto efficace ai fini dell'aumento della resa in idrogeno del sistema a membrana costituito dal refomer convenzionale e dal modulo a membrana multi-tubo. In particolare, il condensatore a valle del reformer blocca la maggior parte del vapore acqueo in ingresso al modulo a membrana così che la reazione di WGS procede solo parzialmente. Da quanto evidenziato con questo lavoro di tesi, si potrà procede ad altre campagne sperimentali nelle quali controllare la quantità di acqua sottratta dal condensatore al fine di ottimizzare l'alimentazione del modulo a membrana per la reazione di water gas shift.