

Laurea magistrale in Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio

«Sviluppo ed applicazione di membrane dense in Palladio-Argento per la separazione di idrogeno da una corrente gassosa»

A.A 2017/2018

Relatore:

Prof. Massimiliano Fabbricino

Tutor:

Ing. Alessia Santucci

Candidata:

Federica Mallozzi M67/351

1

OBIETTIVO

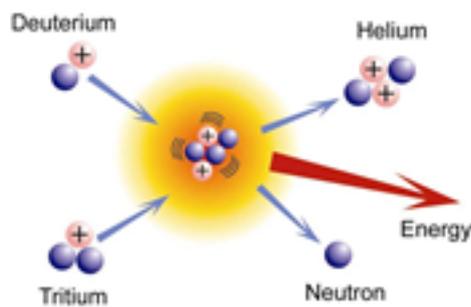
Sperimentazione di un reattore multitubo a membrane dense in palladio-argento per l'estrazione di idrogeno da una corrente gassosa

APPLICAZIONI

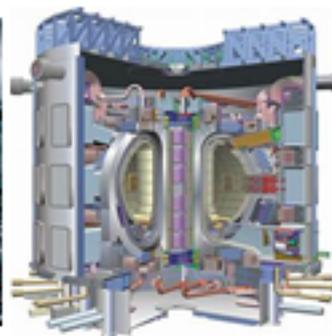
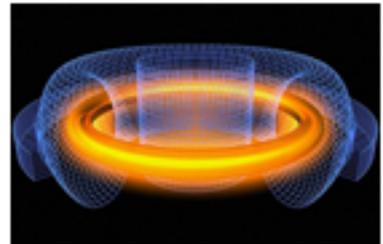
- Fusione termonucleare
- Produzione di idrogeno da biomasse di scarto

2

Fusione termonucleare



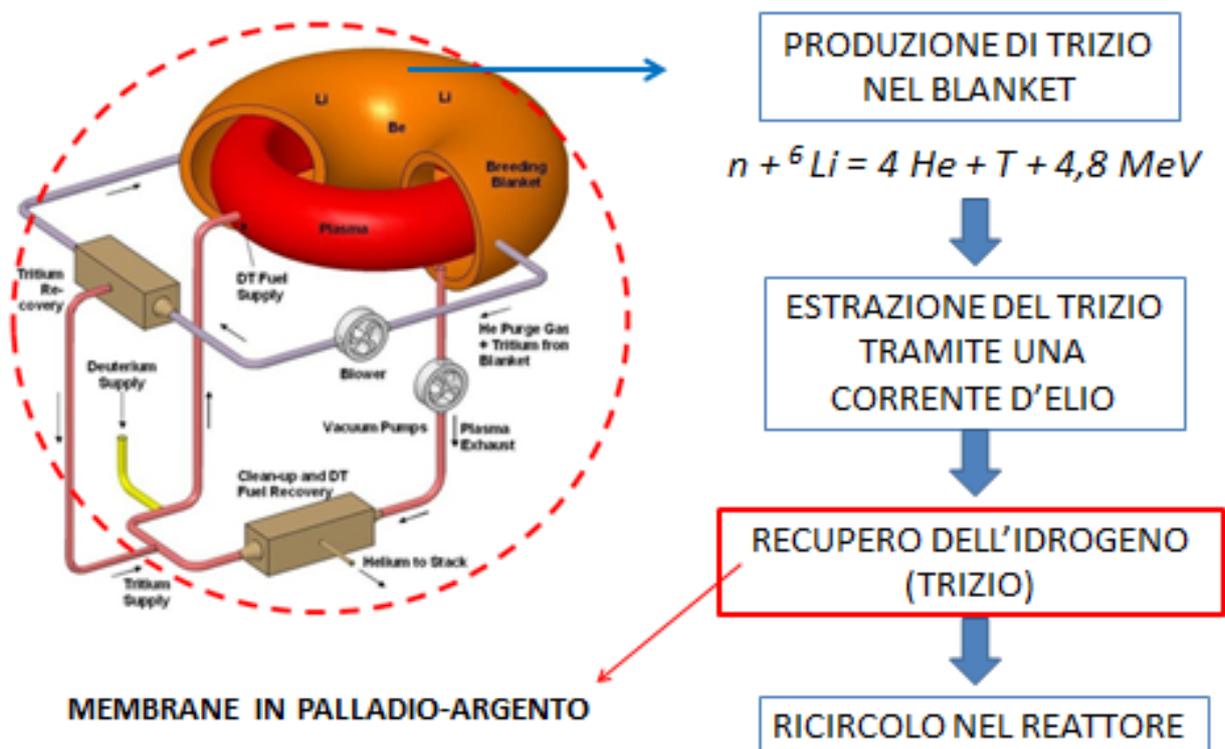
- $T > 100$ milioni di gradi \rightarrow **PLASMA**
- **Confinamento del plasma \rightarrow confinamento magnetico (TOKAMAK)**



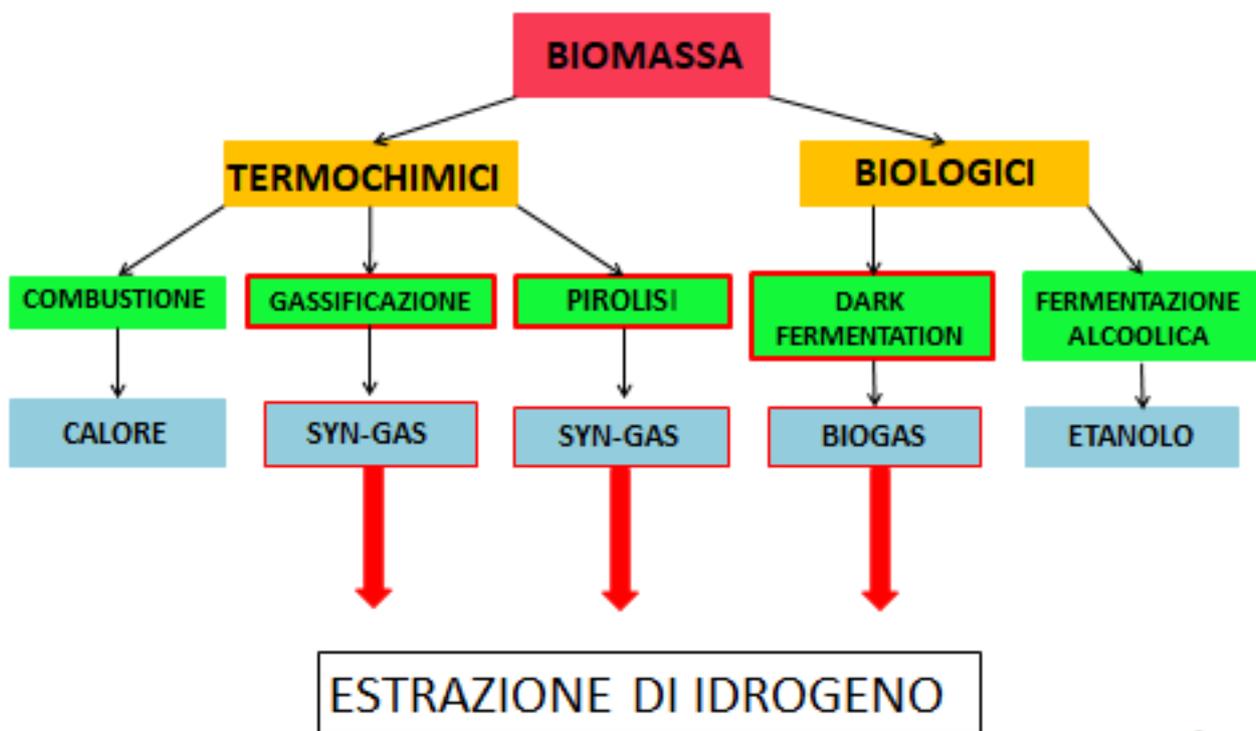
ITER: Fattibilità scientifica e tecnologica

DEMO: Produzione di energia elettrica

Ciclo chiuso del combustibile



Idrogeno da biomasse

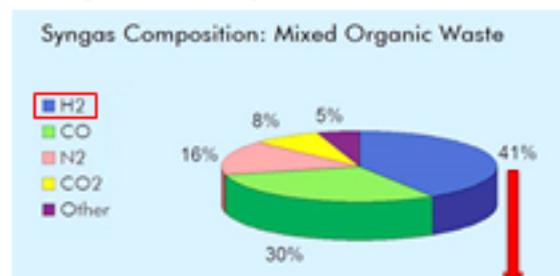


5

Pirolisi e gassificazione

• Syngas

Composizione e percentuale variabile

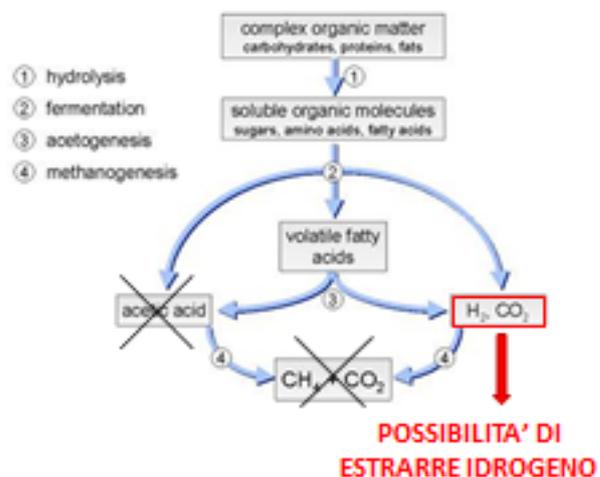


POSSIBILITA' DI ESTRARRE IDROGENO

- Temperatura di reazione: 850 °C
- Tempo di residenza=15 min
- Biomassa legnosa
- Catalizzatori :K₂CO₃ al 20%

43,7% IDROGENO

Dark fermentation



- Substrati ricchi di carboidrati
- Assenza di lignina
- PH= 7
- Rapporto C/N=30
- Pretrattamento biomassa

55-65 % IDROGENO

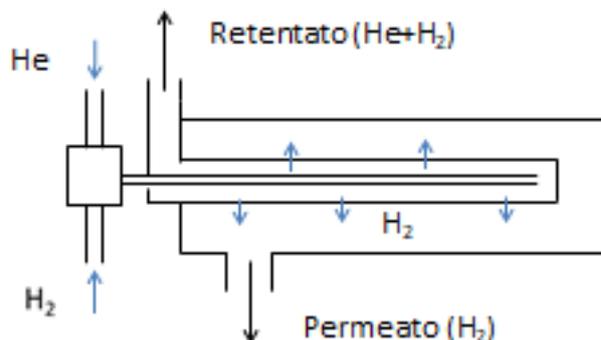
Impianto e Prove sperimentali



7

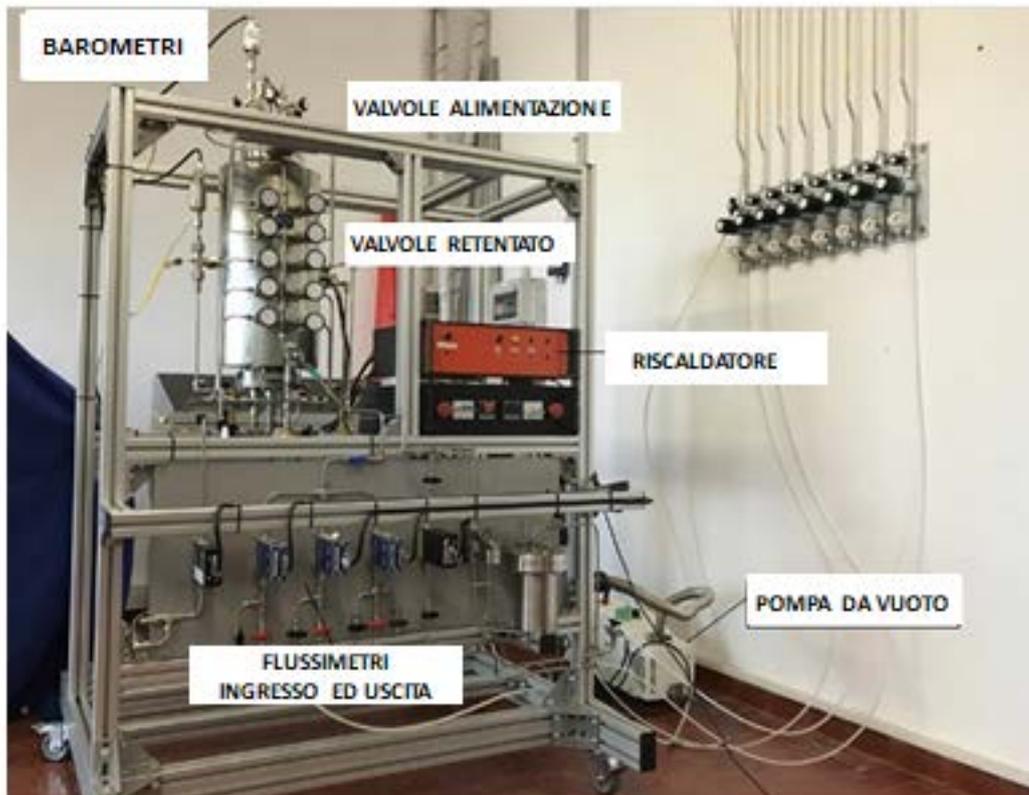
Impianto sperimentale

MEMBRANE	Lunghezza(mm)	Diametro(mm)	Spessore(μm)
1	510	9.99	120
2	507	10.13	110
3	507	10.01	110
4	509	10.00	120
5	512	10.05	113
6	508	9.95	115
7	505	9.97	105
8	508	9.95	115
9	510	10.10	118
10	513	10.06	130

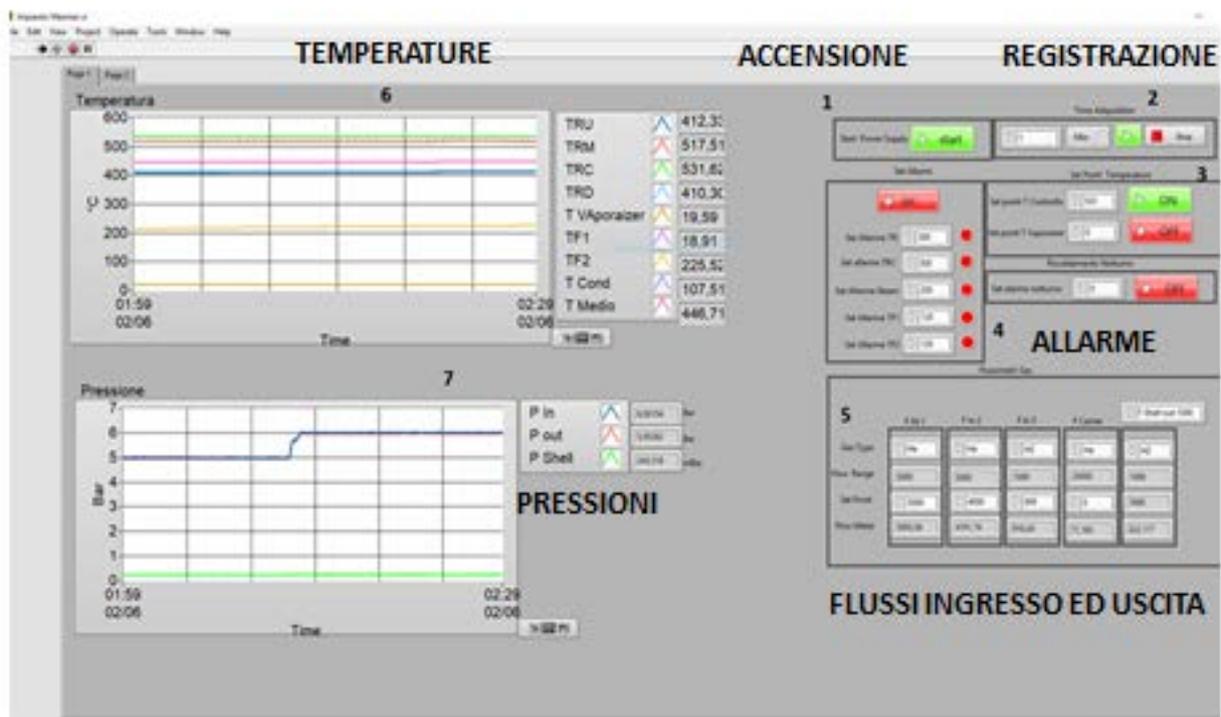


8

Reattore multitubo



LabVIEW



La campagna sperimentale

- ~120 prove da ottobre 2017 a febbraio 2018

- PROVE DI ATTIVAZIONE
- PROVE DI PERMEAZIONE

Parametri investigati:

- TEMPERATURA
- PRESSIONE LUMEN
- RAPPORTI He/H2
- FLUSSO TOTALE

OBIETTIVI:

- Permeabilità singole membrane
- Permeabilità intero reattore
- Efficienza estrazione idrogeno
- Condizioni operative ottimali
- Trend generale adattabile a vari casi reali

$$Pe = \frac{s \times J}{A(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2})}$$

$$\eta = \frac{FH2\ out}{FH2\ in}$$

11

Prove di attivazione

PERMEABILITA'

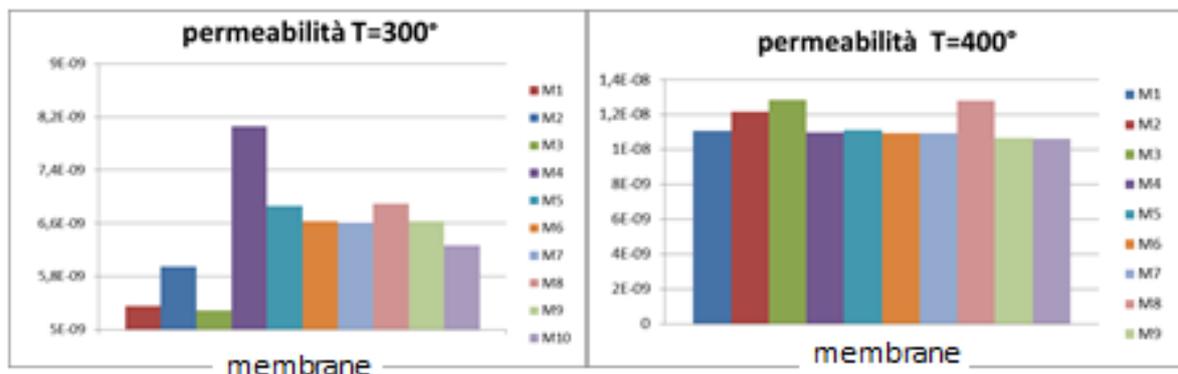
$$Pe = \frac{s \cdot J}{A(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2})}$$

**Aumento della permeabilità
all'aumentare della temperatura**

$$Pe = Pe_o \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

LEGGE DI
ARRHENIUS

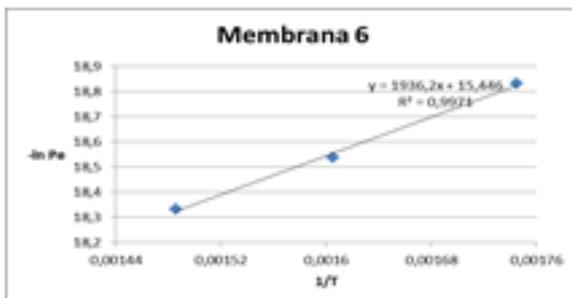
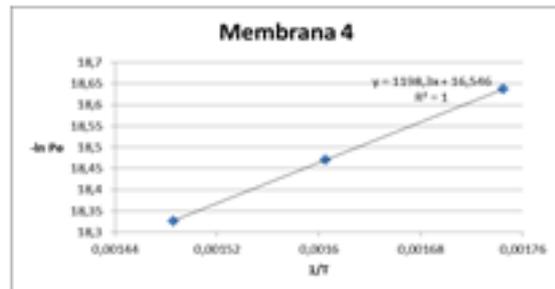
- FLUSSO= 800, 2000, 3000 sccm IDROGENO
- SINGOLE MEMBRANE/INTERO REATTORE
- TEMPERATURE: 300 °C, 350 °C, 400 °C



Caratterizzazione membrane

$$Pe = Pe_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

MEMBRANA	ENERGIA DI ATTIVAZIONE (J/mol)	COEFF. DI PERMEABILITA' (mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ^{-0.5})
1	23482,06	7,63E-07
2	23061,37	7,72E-07
3	28839,60	3,87E-06
4	9962,66	6,51E-08
5	15682,69	1,89E-07
6	16097,56	1,95E-07
7	5888,63	3,77E-07
8	19993,50	4,71E-07
9	15380,90	1,70E-07
10	17024,57	2,27E-07



13

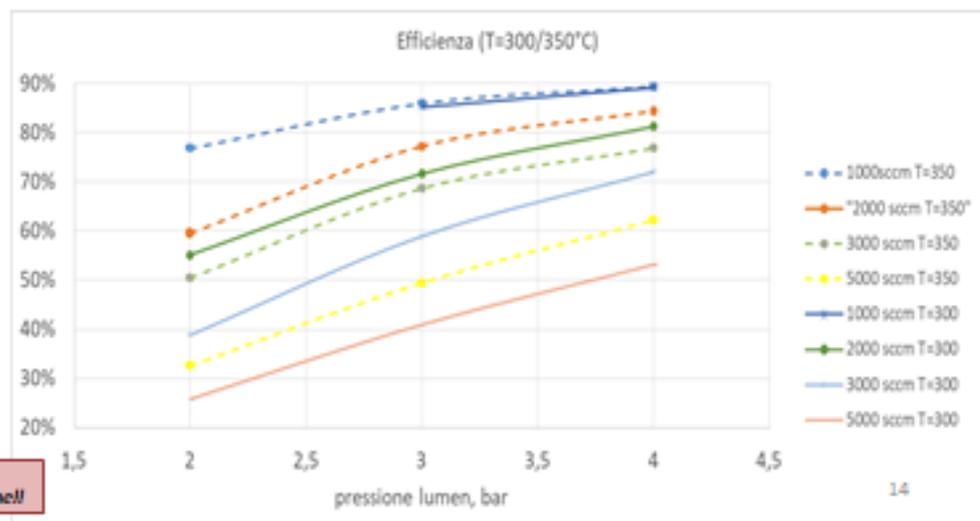
Prove di permeazione

FLUSSO IDROGENO PERMEATO

EFFICIENZA

- FLUSSI = 2000, 4000, 6000, 10000 sccm
- He/H₂ = 1, 5, 10
- Pin = 2, 3, 4, 5, 6 bar
- T = 300, 350, 400, 450°C

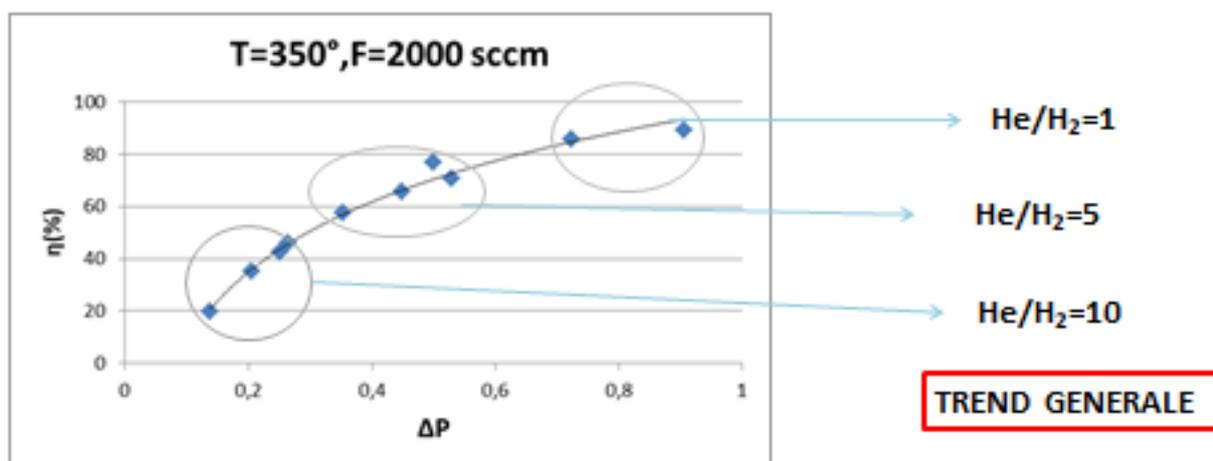
Aumento dell'efficienza all'aumentare della pressione parziale dell'idrogeno



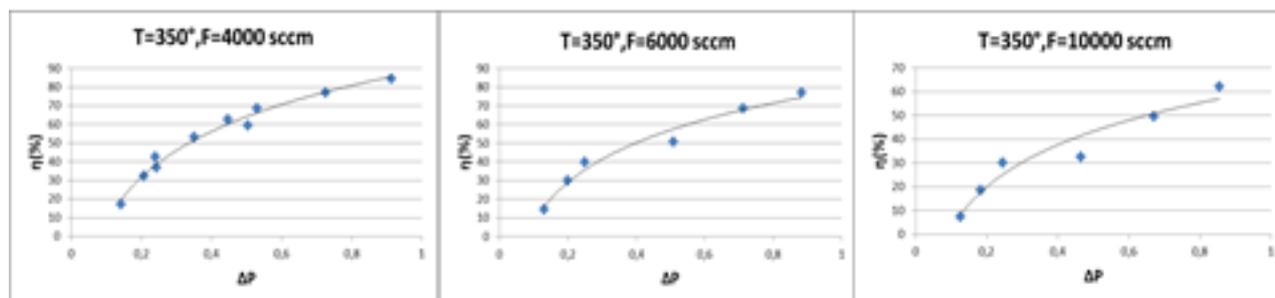
$$\Delta P = \nu P_{H_2 \text{ lumen}} - \nu P_{H_2 \text{ shell}}$$

14

Diagramma Efficienza- ΔP

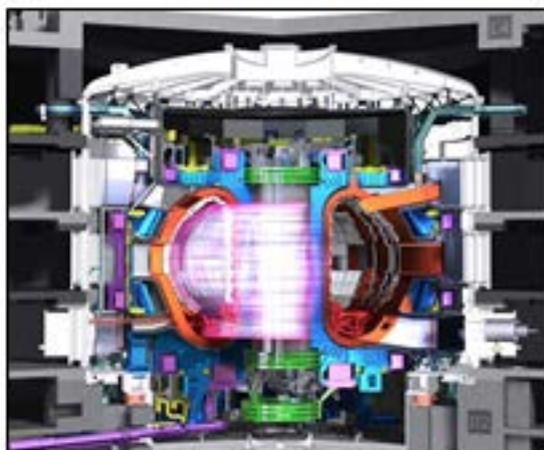


Diminuzione dell'efficienza all'aumentare del rapporto He/H₂



Dimensionamento per due casi "reali"

Fusione



Biomasse



Dimensionamento

FUSIONE TERMONUCLEARE

CASO	FLUX TOT. (Nm ₃ /h)	He/H ₂	P _{in} (bar)	P _{shell} (bar)	T (°C)
1	20	1	3	0,001	350
2	20	10	3	0,001	350
3	20	50	3	0,001	350
4	10	1	3	0,001	350
5	10	10	3	0,001	350
6	10	50	3	0,001	350

BIOMASSE

CASO	FLUX TOT (Nm ₃ /h)	Mix/H ₂	P _{in} (bar)	P _{shell} (bar)	T (°C)	
1	20	0,67	3	0,001	350	➔ PIROLISI
2	10	0,67	3	0,001	350	
3	20	1,5	3	0,001	350	➔ DARK FERMENT.
4	10	1,5	3	0,001	350	

17

Fusione nucleare

CASO	ΔP	EFFICIENZA				RISPARMIO ECONOMICO			
		η (2000)	η (4000)	η (6000)	η (10000)	MODULI (2000)	MODULI (4000)	MODULI (6000)	MODULI (10000)
1	1,19	100	95	83,6	65,5	187	84	56	34
2	0,49	69,5	63,4	56,3	42,8	187	84	56	34
3	0,21	36,8	33,4	30,4	21,3	187	84	56	34
4	1,19	100	95	83,6	65,5	84	42	28	17
5	0,49	69,8	63,5	56,4	42,9	84	42	28	17
6	0,22	36,9	33,5	30,5	21,4	84	42	28	17

- Rendimenti > 80 %
- Rendimenti > 60 %

18

Estrazione di idrogeno da biomasse

PIROLISI

CASO	ΔP	η_{2000}	η_{4000}	η_{6000}	η_{10000}	MODULI (2000)	MODULI (4000)	MODULI (6000)	MODULI (10000)
1	0,779	87,58	78,89	70,55	54,65	167	84	56	34
2	0,779	87,58	78,89	70,55	54,65	167	84	56	34

DARK FERMENTATION

CASO	ΔP	η_{2000}	η_{4000}	η_{6000}	η_{10000}	MODULI (2000 sccm)	MODULI (4000 sccm)	MODULI (6000 sccm)	MODULI (10000 sccm)
3	1,024	98,16	89,57	78,91	61,59	84	42	28	17
4	1,025	98,23	89,63	78,96	61,64	84	42	28	17

- Possibilità di ottenere rendimenti elevati alimentando con flussi intermedi
➔ Risparmio economico sul numero di moduli necessario

19

Conclusioni

- Prove sperimentali di permeazione di idrogeno a varie condizioni operative
- Curve di efficienza di recupero (η) dell'idrogeno in funzione della differenza di pressioni parziali (Δp) per diversi valori di:
 - Flusso di alimentazione (F);
 - Temperatura del reattore (T).
- Dimensionamento per due casi reali:
 - Fusione:
 - $\eta > 80\%$ → da 24 a 187 moduli
 - $60\% < \eta < 80\%$ → da 17 a 84 moduli (condizioni operative migliorabili)
 - Biomasse:
 - $70\% < \eta < 90\%$ → da 24 a 84 moduli

Grazie per l'attenzione 20