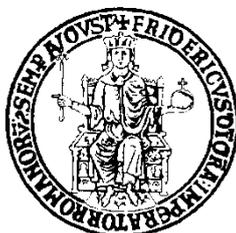


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI

“FEDERICO II”



SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

Corso di Laurea in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

ABSTRACT

**PRODUZIONE DI IDROGENO ULTRAPURO DA REFORMING
DI ACQUE DI VEGETAZIONE E METANO MEDIANTE
REATTORI A MEMBRANA**

Relatore

Ch.mo Prof. Ing. Massimiliano Fabbricino

Ing. Silvano Tosti

Candidato

Gaetano Presterà

Matr. M67/133

ANNO ACCADEMICO 2013/2014

1. Introduzione

Scopo del lavoro di tesi è stato quello di verificare, attraverso lo sviluppo di prove sperimentali, la possibilità di utilizzare le acque di vegetazione dei frantoi oleari (AV), in combinazione col metano, come fonte primaria per la produzione di idrogeno. In particolare la tesi ha inteso verificare che l'aggiunta del metano nella portata di alimentazione delle AV fosse efficace ad effettuare il reforming dell'acqua in eccesso contenuta nelle AV. Le prove sono state sviluppate adoperando un reattore termochimico a membrana, per il vantaggio che quest'ultimo ha rispetto ai reattori tradizionali, grazie al continuo allontanamento dell'idrogeno via via prodotto, che comporta uno spostamento della reazione di reforming verso i prodotti della reazione.

2. Descrizione dell'apparato sperimentale

Le prove sono state realizzate presso il "Laboratorio membrane" dell'ENEA di Frascati, adoperando l'apparato sperimentale illustrato in Figura.

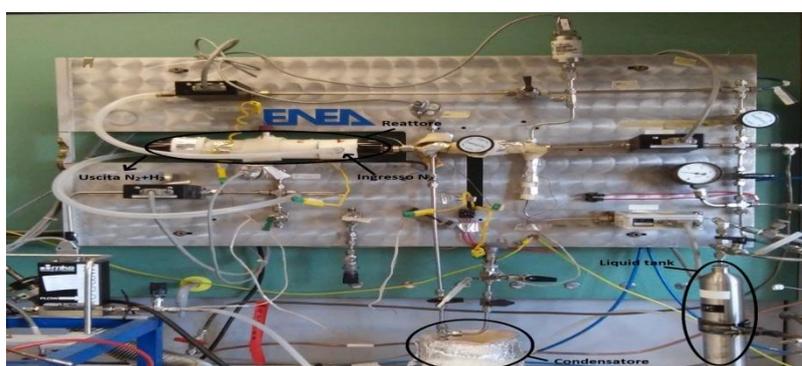


Figura A.1 *Reattore a membrana.*

Prima di inviare le **acque di vegetazione** nell'impianto, queste sono state pretrattate allo scopo di eliminare circa il 50% dell'acqua così da raggiungere una composizione ottimale per i processi termochimici. Il reforming dell'acqua in eccesso è stato effettuato aggiungendo metano alla portata in alimentazione nel reattore.

La **membrana tubolare** adoperata è realizzata in lega di Pd e Ag, con 23-25% in peso di Argento e ha una lunghezza effettiva di 158 mm, un diametro esterno di 10 mm e uno spessore di 150 μm . Essa è contenuta all'interno di un mantello di vetro Pyrex (shell), fornito di un ingresso e di un'uscita, in modo da consentire il passaggio di un gas di "lavaggio" (azoto), che porta con sé l'idrogeno permeato. La cavità della membrana tubolare (lumen) è riempita con circa 5 g di catalizzatore in Rodio e Platino (Rh Pt/WASHCOAT). La corrente di retentato è costituita dall'idrogeno non permeato e dai composti non reagiti.

3. Presentazione dei Risultati

Le prove preliminari effettuate sono state quelle di **permeazione**. Tali prove sono state condotte a diverse temperature (250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C), facendo variare la pressione all'interno del tubo permeatore da un valore di 110 kPa a 500 kPa. I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella, dove sono comparati con quelli presenti nella letteratura esistente.

d (μm)	P_{eo} ($\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0.5}$)	E_p (J mol^{-1})	T (K)	$P_{\text{H}_2,\text{in}}$ (kPa)	Ref.
80	$3.85 \cdot 10^{-8}$	5749.69	380-580	120-870	Yoshida H.
125	$7.73 \cdot 10^{-8}$	6598.14	300-500	680-6800	Ackerman F.J.
198	$5.58 \cdot 10^{-8}$	6300.64	50-500	1-100	Serra E.
150	$3.22 \cdot 10^{-8}$	4520.00	523-723	110-500	Questo lavoro

Tabella A.1 Valori dell'energia di attivazione per la permeazione e del coefficiente pre-esponenziale di permeazione al variare della pressione, della temperatura e dello spessore della membrana.

Successivamente si è provveduto ad eseguire **prove “di bianco”**, ossia immettendo prima solo metano, e poi solo AV. I risultati, riportati in Figura, mostrano che la portata di idrogeno recuperato con AV+CH₄ è pari circa alla somma dell'idrogeno recuperato con AV e con H₂O+CH₄. Ciò dimostra l'assenza dello sviluppo di reazioni secondarie nella prova di reazione con AV+CH₄ e attesta che il metano aggiunto nelle AV è riuscito a bruciare abbastanza bene l'acqua in eccesso.

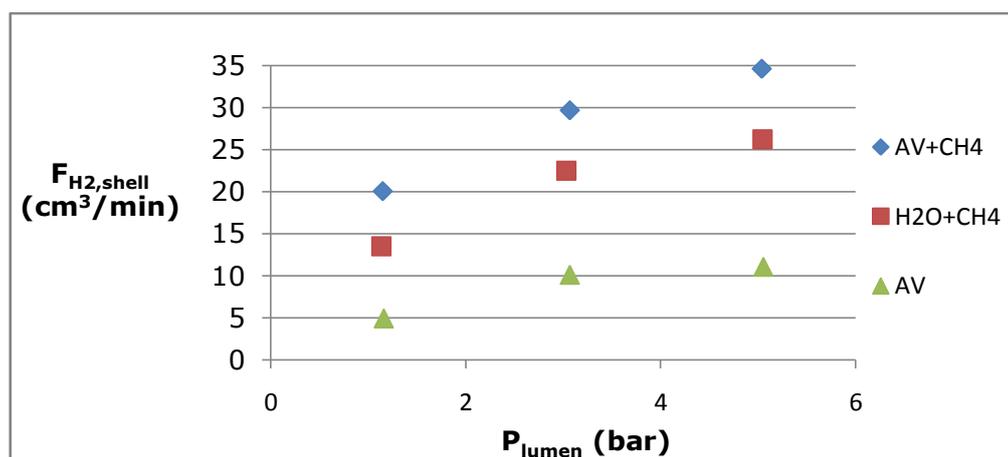


Figura A.2 Confronto tra prove AV (15 g/h)+CH₄ (15 cm³/min), AV (15 g/h), e H₂O (15 g/h)+CH₄ (15 cm³/min).

Le successive prove sono state effettuate aumentando la portata di metano in ingresso, ripetendole due volte invertendo il set di portate al fine di verificare eventuali fenomeni di isteresi dovuti alla procedura di campionamento e all'avvelenamento del catalizzatore e di verificare l'errore strumentale.

H ₂ O (g h ⁻¹)	CH ₄ (cm ³ min ⁻¹)	N ₂ shell (cm ³ min ⁻¹)	τ (h)	S/C
10	20	500	0.47	10.5
10	30	500	0.45	7
15	30	500	0.31	10.5

Tabella A.2 Prove H₂O+CH₄ al variare della portata di alimentazione, a P=500 kPa.

H₂O (g h⁻¹)	CH₄ (cm³ min⁻¹)	N₂shell (cm³ min⁻¹)	τ (h)	S/C
15	30	500	0.31	10.5
10	30	500	0.45	7
10	20	500	0.47	10.5

Tabella A.3 Prove H₂O+CH₄ al variare della portata di alimentazione, a P=500 kPa.

Infine sono state eseguite prove con AV e metano, variando la portata in alimento sia delle prime che del secondo.

AV (g h⁻¹)	CH₄ (cm³ min⁻¹)	N₂shell (cm³ min⁻¹)	τ (h)	S/C
10	20	500	0.45	9.1
10	30	500	0.44	6.3
15	30	500	0.31	8.7

Tabella A.4 Prove AV+CH₄ al variare della portata di alimentazione, a P=500 kPa.

Tutte le prove con incremento della portata di metano, sono state condotte a 450 °C e 500 kPa. Come già anticipato, uno degli obiettivi di questa tesi è quello di verificare che l'aggiunta del metano nella portata di alimentazione delle AV sia efficace ad effettuare il reforming dell'acqua in eccesso contenuta nelle AV. A questo scopo si è eseguito un confronto con una precedente attività sperimentale condotta sulle singole AV presso i laboratori ENEA di Frascati nell'ambito di una precedente tesi di laurea. In particolare, il confronto è stato effettuato a parità di portata di distillato e per tutte le portate di AV (10-15-20 g/h). Di seguito si riportano, a titolo di esempio, i risultati ottenuti a 10 g/h:

	100 kPa 10 g/h AV	300 kPa 10 g/h AV	500 kPa 10 g/h AV
H₂ recuperato (cm³/min)	4.1	5.4	5.2
HY_{TOC-shell} (gH₂recuperato/g TOC)	0.26	0.34	0.33

Tabella A.5 Prove AV (10 g/h). Portate di idrogeno recuperato e HY al variare della pressione di reazione. Campagna sperimentale 2014.

	110 kPa 10 g/h AV e 10 cm ³ /min CH ₄	300 kPa 10 g/h AV e 10 cm ³ /min CH ₄	500 kPa 10 g/h AV e 10 cm ³ /min CH ₄	500 kPa 10 g/h AV e 20 cm ³ /min CH ₄	500 kPa 10 g/h AV e 30 cm ³ /min CH ₄
H₂ recuperato (cm³/min)	18.2	29.0	32.3	37.5	40.1
HY_{TOC-shell} (gH₂recuperato/g TOC)	0.23	0.36	0.40	0.27	0.20

Tabella A.6 Prove AV (10 g/h)+CH₄. Portate di idrogeno recuperato e HY al variare della portata di alimentazione del metano e della pressione di reazione.
Campagna sperimentale 2015.

4. Conclusioni

E' stato verificato che **l'aggiunta del metano nella portata di alimentazione delle AV è efficace ad effettuare il reforming dell'acqua in eccesso contenuta nelle AV**, così da ridurre la quantità di energia (calore) necessaria alla vaporizzazione dell'alimentazione al reformer e aumentare la produzione di idrogeno. In questo senso il parametro più significativo per discutere i risultati è la resa in idrogeno (hydrogen yield). Le prove sperimentali hanno mostrato valori di hydrogen yield compresi nell'intervallo di 0.09-0.40 g H₂recuperato/g TOC.

Le prove hanno mostrato che il processo comporta **un abbattimento massimo dei fenoli, del COD e del TOC, pari circa al 99%**, registrando valori leggermente superiori rispetto alla precedente campagna sperimentale, a parità di portata di alimentazione delle AV (15 g/h).