

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

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

(CLASSE DELLE LAUREE IN INGEGNERIA CIVILE E AMBIENTALE, CLASSE N.38/S)

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA IDRAULICA, GEOTECNICA ED
AMBIENTALE

TESI

EFFETTO DELLA PRESSIONE NELLO STEAM REFORMING DELL'ETANOLO IN
REATTORI A MEMBRANA

ABSTRACT

RELATORI:

CH.MO PROF. MASSIMILIANO FABBRICINO
ING. SILVANO TOSTI

CORRELATORE:

ING. ALESSIA SANTUCCI

CANDIDATO:

GIUSEPPE AGATIELLO
MATR 324/93

ANNO ACCADEMICO 2009/2010

Premessa

La problematica affrontata nella tesi, ha riguardato lo studio e la caratterizzazione di membrane inorganiche in lega di palladio argento utilizzate all'interno di un reattore a membrana al fine di produrre idrogeno ultrapuro attraverso la reazione di steam reforming dell'etanolo. L'attività sperimentale è stata svolta presso il "Laboratorio Membrane" del Centro di Ricerche ENEA di Frascati.

La produzione di idrogeno ultrapuro è stata indagata a 400 e 450 °C facendo variare la pressione in un intervallo compreso tra 100 e 800 kPa.

L'innovazione promossa da questa attività di ricerca è di aver raggiunto condizioni di esercizio in termini di pressione (fino a 800 kPa) non ancora adeguatamente studiate per il caso di tubi permeatori a parete sottile.

Scopo finale dello studio sperimentale è stato quello di evidenziare i vantaggi che comporta l'impiego di un reattore a membrana rispetto a reattori di tipo tradizionale nella produzione di idrogeno da etanolo.

Sintesi dello studio

La prima parte del lavoro è stata dedicata allo studio del trasporto di idrogeno in palladio e sue leghe, in particolare leghe Pd-Ag (con Ag25% *in peso*). Trattandosi di un'attività di ricerca già avviata all'interno della struttura ospitante il lavoro ha avuto inizio con il reperimento della necessaria documentazione sugli aspetti teorici che governano i fenomeni di trasporto dell'idrogeno attraverso le membrane metalliche utilizzate nei processi di purificazione.

Con l'ausilio dell'impianto sperimentale si è proceduto a rilevare le caratteristiche di permeabilità all'idrogeno di una membrana tubolare. In particolare, le prove di permeazione sono state effettuate variando sia la temperatura che la pressione all'interno di un range di valori compatibili con eventuali future applicazioni industriali del processo studiato ($T=300-450$ °C e pressioni fino a 800 kPa).

Ricavati i dati di permeabilità si è verificato l'accordo dei meccanismi di trasporto dell'idrogeno attraverso la membrana in accordo con la Legge di Sieverts (1) e la dipendenza della permeabilità dalla temperatura secondo una relazione di tipo Arrhenius (2).

$$J = P_e \frac{(p_1^{0.5} - p_2^{0.5})}{\delta} \quad (1)$$

dove J è flusso di idrogeno permeato ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$); P_e rappresenta il coefficiente di permeabilità (o semplicemente permeabilità) della membrana verso l'idrogeno ($\text{m mol}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0.5}$); p_1 e p_2 sono le pressioni parziali (Pa) di idrogeno rispettivamente dal lato di alta pressione (retentato) e dal lato di bassa pressione (permeato); ed infine δ rappresenta lo spessore di parete (m) della membrana.

$$P_e = P_{e_0} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

in cui P_{e_0} è definito come il coefficiente pre-esponenziale di permeabilità ($\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0.5}$); R è la nota costante universale dei gas ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T è la temperatura assoluta (K) ed infine E_a è l'energia di attivazione per la permeazione (J mol^{-1}).

Diagrammando l'inverso della temperatura (K) rispetto al logaritmo della permeabilità si ricavano P_{e_0} ed E_a . Questi valori sono stati confrontati con quelli riportati in letteratura da sperimentazioni su membrane tubolari dense analoghe a quella utilizzata nell'attività di ricerca: nella tabella e nel grafico seguenti si riporta tale confronto.

Pressione kPa	Temperatura °C	P_{e_0} $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-1} \text{Pa}^{-0.5}$	E_a J mol^{-1}	δ μm	riferimento
100-800	300-450	4.43E-08	5815	150	lavoro di tesi
680-6800	300-500	7.73E-06	6598	125	Arckeman
120-870	380-580	3.85E-08	5750	80	Serra
1-100	50-500	5.58E-08	6301	198	Yoshida

Tab.1 Valori di permeabilità dell'idrogeno attraverso membrane metalliche dense in Pd-Ag: confronto tra i valori sperimentali e quelli di letteratura

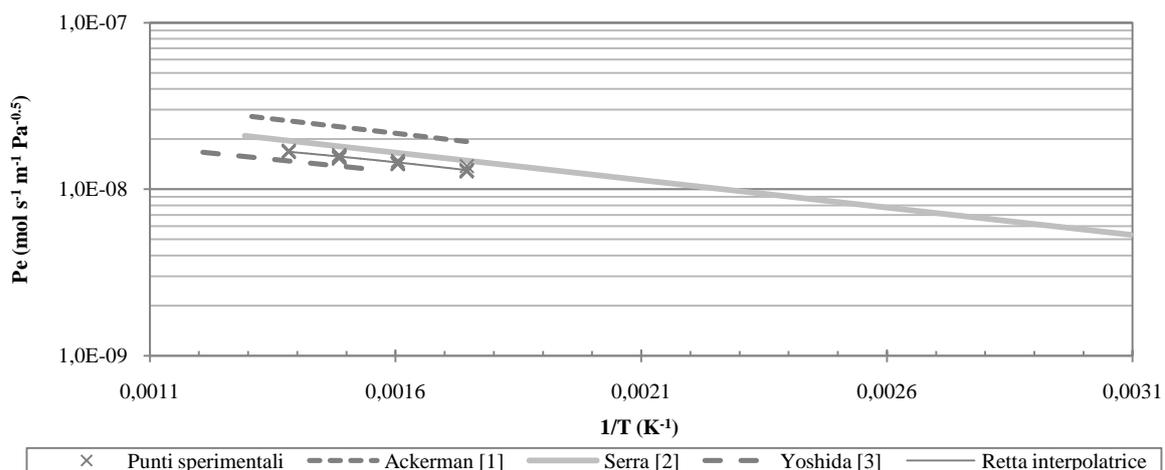
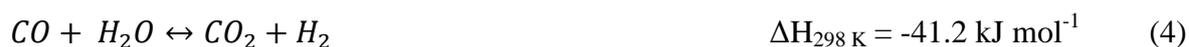


Fig.1 Andamento della permeabilità con la temperatura: confronto con valori di letteratura

Ricavati i dati di permeabilità, si è passati ad una successiva fase sperimentale in cui è stata misurata la produzione di idrogeno mediante steam reforming dell'etanolo su catalizzatore a base di rutenio (Ru5% su supporto di allumina Al_2O_3).

All'interno del reattore a membrana oggetto di studio di questa tesi avvengono principalmente due reazioni: la reazione di steam reforming dell'etanolo (SRE) (3) e quella di water gas shift (WGS) (4).



Unendo la reazione di SR e WGS, la reazione completa è la seguente (5):



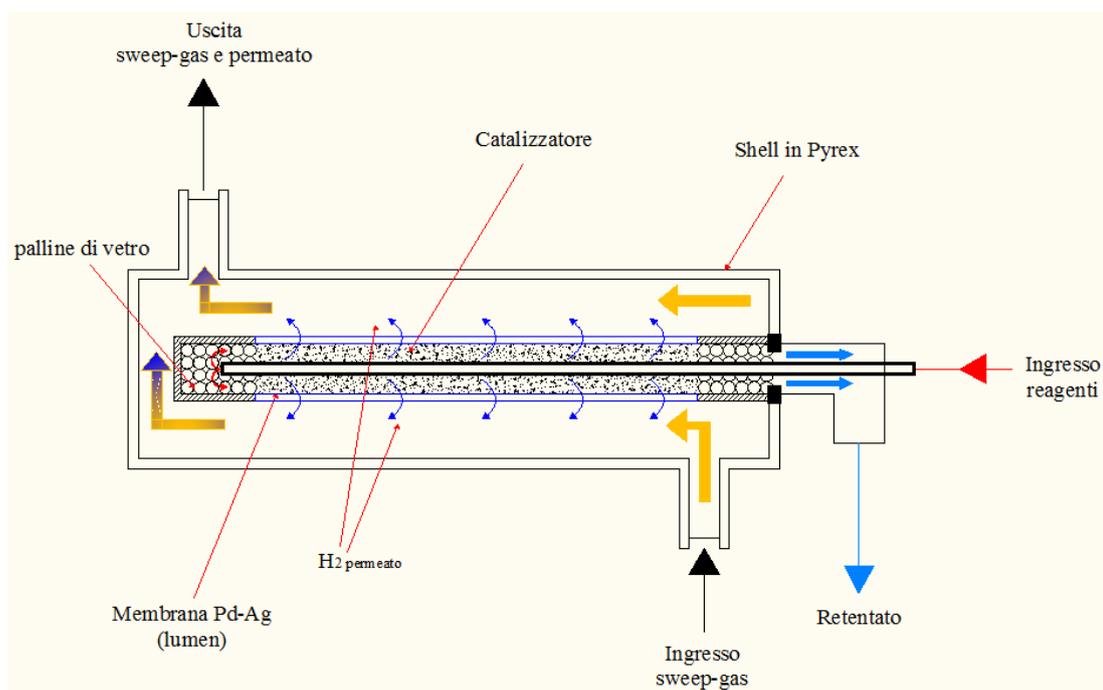


Fig.2 Schema del reattore a membrana per il caso di lavaggio con azoto in modalità controcorrente

Il reattore a membrana è un dispositivo capace di incrementare la conversione di reazione rispetto ai sistemi tradizionali grazie alla rimozione continua di uno dei prodotti (in questo caso la membrana metallica è selettiva solo all'idrogeno). In particolare, si possono ottenere valori di conversione di reazione anche al di là dell'equilibrio termodinamico (*shift effect* della membrana).

Ne risulta che in generale in un reformer a membrana si ottengono elevati valori di conversione a temperature molto più basse rispetto ai sistemi tradizionali (400 e 450 °C) rispetto ai sistemi tradizionali (600-800 °C).

Un parametro che ben descrive le prestazioni di un reformer membrana è la cosiddetta resa in idrogeno o detto *hydrogen yield* (*HY*) che si esprime:

$$HY = \frac{F_{H_2, Shell}}{F_{EtOH}} \quad (6)$$

L'*HY* rappresenta il rapporto tra le moli di idrogeno prodotte dalla reazione e permeate attraverso la membrana metallica ($F_{H_2, Shell}$) e quelle di etanolo in alimentazione al reattore (F_{EtOH}). Tale parametro dà quindi conto sia della conversione di reazione che della permeazione di idrogeno attraverso la membrana.

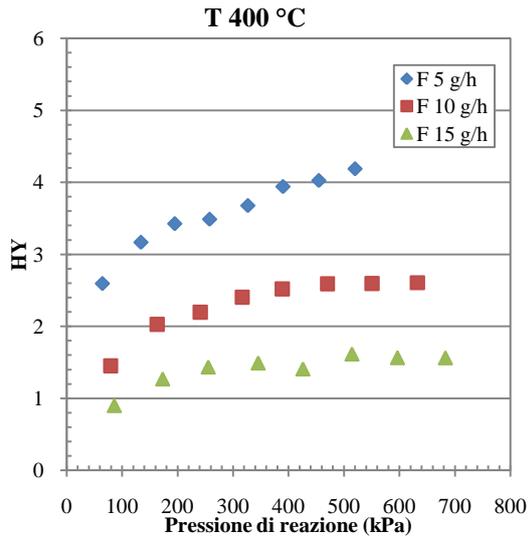
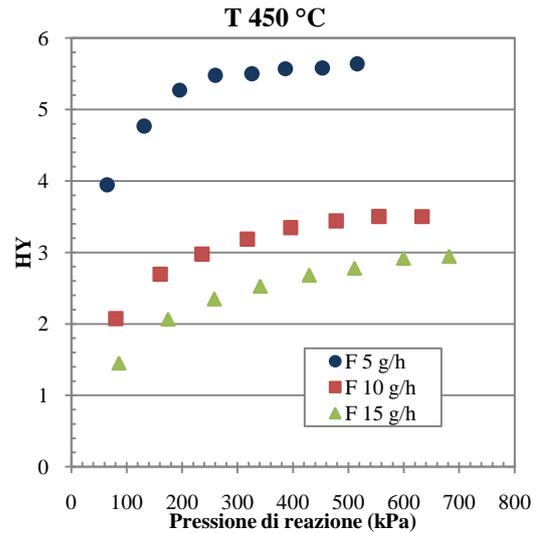
Un altro parametro preso in considerazione è il "fattore di recupero di idrogeno" (*HRF*, *hydrogen recovery factor*) così definito:

$$HRF = \frac{F_{H_2 Shell}}{F_{H_2 Shell} + F_{H_2 Ret}} \times 100 \quad (7)$$

Tale parametro è un indicatore dell'efficacia della membrana: rappresenta il rapporto tra le moli di idrogeno permeate e le moli totali di idrogeno prodotte dalla reazione (idrogeno nel permeato più idrogeno nel retentato), vedi figura 1. La portata molare di idrogeno nel retentato è stata determinata a partire dalla misura mediante gas cromatografia della composizione della corrente in uscita dal lumen della membrana.

In questa fase dell'attività di ricerca oltre ad analizzare l'effetto della temperatura e della portata di alimentazione, lo studio è stato focalizzato sull'influenza della pressione di reazione. In particolare, come già detto, durante le prove di SRE la temperatura è stata fatta variare tra 400 e 450 °C. L'alimentazione del reattore a membrana è stata realizzata con una miscela di acqua/etanolo al rapporto molare di 10:1 mediante una portata liquida di 5 g h⁻¹ (6.70E-05 mol s⁻¹), 10 g h⁻¹ (1.21E-04 mol s⁻¹) e 15 g h⁻¹ (2.01E-04 mol s⁻¹). La miscela liquida viene vaporizzata prima del suo ingresso nel reattore e quindi è trasportata al suo interno con una corrente di azoto (*carrier gas*) di 3.66E-05 mol s⁻¹. Nel mantello del reattore la corrente di azoto di lavaggio (*sweep gas*) è in controcorrente rispetto al flusso di idrogeno e la sua portata è di 3.71E-04 mol s⁻¹.

I risultati degli esperimenti di steam reforming mostrano che alla pressione di reazione massima (circa 550 kPa), che si ottiene operando alla temperatura di 400 °C, i valori di *hydrogen yield (HY)* valgono al massimo 4.2 e sono ancora in aumento. Al contrario alla temperatura di 450 °C il plateau è raggiunto a pressioni di reazione minori (intorno ai 300 kPa), a cui corrisponde un *hydrogen yield* di oltre 5.5 (vedi figura 3 e 4).

Fig.3 HY vs P_r a 400 °CFig.4 HY vs P_r a 450 °C

Le analisi gas cromatografica della corrente in uscita dal lumen della membrana, il cosiddetto retentato, ha permesso anche di ottenere maggiori informazioni sulla reazione di steam reforming. In particolare, sono stati rilevati i seguenti gas: idrogeno, anidride carbonica, monossido di carbonio e metano.

La concentrazione di idrogeno nella corrente di retentato dalle misurazioni eseguite diminuisce con l'incremento della pressione di reazione, mentre aumenta con la temperatura e la portata di miscela di alimentazione (figura 5). La pressione riduce la concentrazione di idrogeno sia per effetto della Legge di Sieverts (la pressione contribuisce positivamente alla permeazione di idrogeno) sia per effetto della termodinamica (la reazione di steam reforming dell'etanolo avviene con un aumento del numero di moli per cui quando si aumenta la pressione l'equilibrio della reazione è spostato verso i reagenti producendo meno idrogeno). Per quanto riguarda la temperatura, il suo incremento aumenta la permeabilità attraverso la già citata relazione di Arrhenius (2). Inoltre, la temperatura ha un effetto positivo sia sulla cinetica di reazione ed, essendo la reazione endotermica, anche sulla conversione di reazione (termodinamica).

Continuando ad analizzare il grafico di figura 5, si può osservare che la portata di reagente riveste un ruolo importante: passando da 5 a 10 g h⁻¹ la concentrazione di idrogeno nel retentato aumenta sensibilmente. Questo comportamento è concorde con quello osservato nei grafici di figura 3 e figura 4 in cui è mostrata una riduzione dell'idrogeno permeato attraverso la membrana con l'incremento della portata di alimentazione.

Analogo discorso vale per i valori dell'*hydrogen recovery factor* (HRF), vedi figura 6. Tale grafico conferma che, a pressioni di reazione più alte e per una portata liquida di 5 g h⁻¹,

sono raggiunti valori di HRF molto elevati, vicini al valore massimo di 100. Al contrario, i valori più bassi di HRF (60-80) sono stati misurati per le portate di miscela più alte (10 g h^{-1}) e più basse temperature ($400 \text{ }^\circ\text{C}$).

La presenza nella corrente di retentato di concentrazioni molto basse di monossido di carbonio (CO) dimostra il raggiungimento di elevati valori di conversione della reazione di *water gas shift* (WGS) come diretta conseguenza dello *shift effect* della membrana (figura 7). In pratica l'equilibrio di reazione viene spostato verso destra come conseguenza della sottrazione di uno dei prodotti di reazione, l'idrogeno appunto che permea attraverso la membrana densa.

Oltre alle reazioni di SRE e WGS, le analisi al gas cromatografo hanno confermato l'esistenza di reazioni secondarie che generano diversi sottoprodotti di reazione. Infatti, nella corrente di retentato sono state misurate concentrazioni basse (sotto il 6%) di metano generato dalla reazione di decomposizione dell'etanolo (figura 8). Questo dato conferma i risultati di precedenti studi riportati in letteratura.

Dunque, il risultato principale del lavoro sperimentale è l'aver verificato che è possibile realizzare la produzione di idrogeno ultrapuro con elevate rese operando a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ lo steam reforming dell'etanolo in un reattore a membrana con una pressione di reazione di 400 kPa. Infatti, sotto queste condizioni l'hydrogen yield vale oltre il 90% (figura 4) per cui non si rende necessario operare con valori di pressione di reazione maggiori.

Accanto alla produzione di idrogeno ultrapuro, l'utilizzo di una membrana densa in Pd-Ag ha permesso di raggiungere valori molto elevati dell'*hydrogen recovery factor* (HRF, fattore di recupero di idrogeno).

Il lavoro svolto in questa tesi potrà essere alla base di successivi studi finalizzati all'ottimizzazione della progettazione dei reattori a membrana. In particolare, i risultati di queste prove sperimentali potranno essere utilizzati per realizzare modelli cinetici utili a descrivere il comportamento del reformer a membrana così da valutarne l'efficienza e consentirne il dimensionamento.

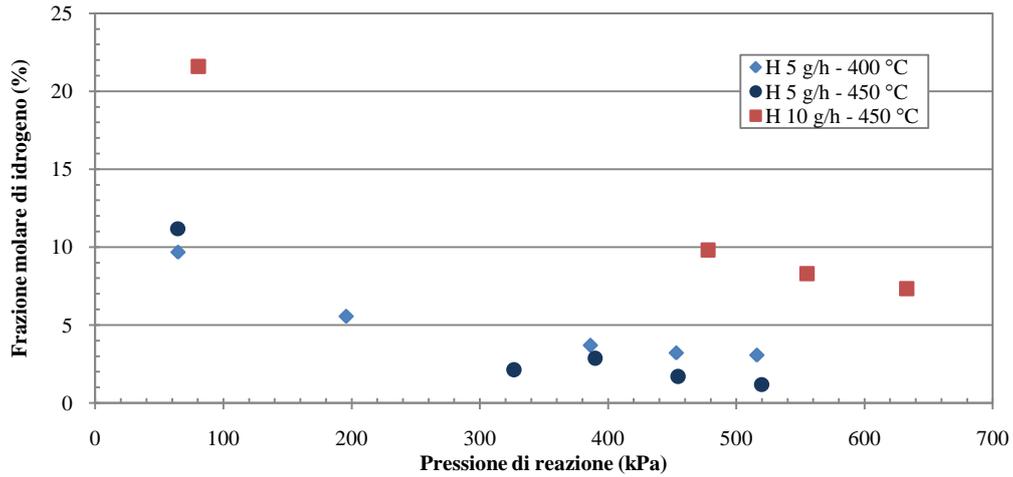


Fig.5 Concentrazione di idrogeno nel retentato rispetto alla pressione di reazione per differenti temperature e per differenti portate liquide in alimentazione

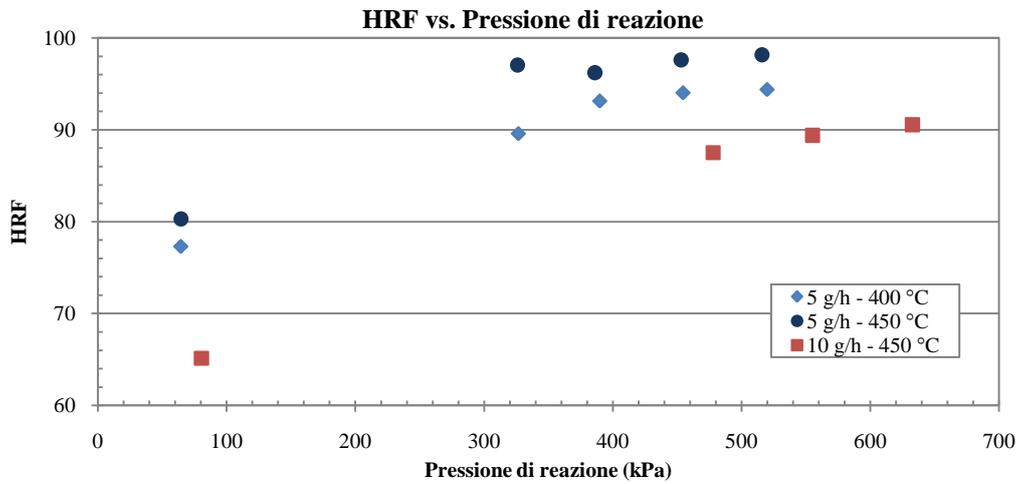


Fig.6 Hydrogen Recovery Factor (HRF) rispetto alla pressione di reazione a differenti temperature e portate di miscela in alimentazione.

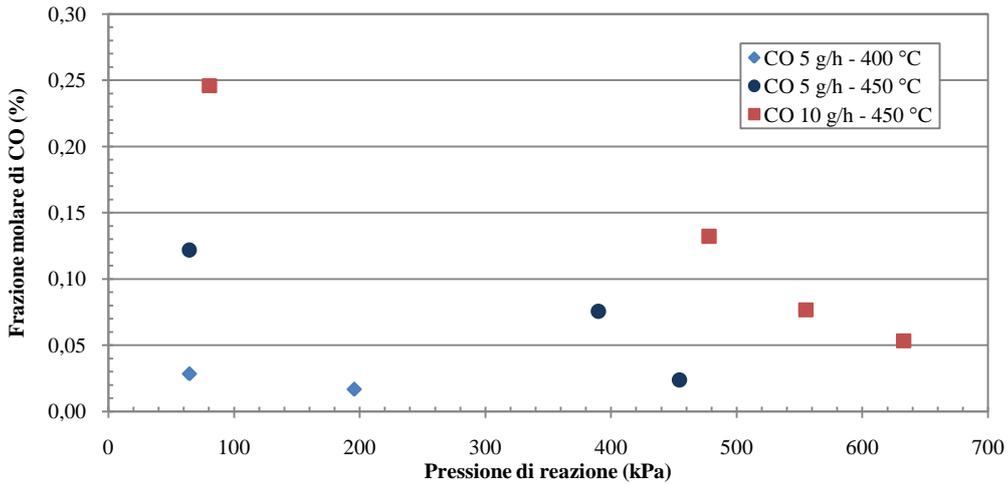


Fig.7 Concentrazione di monossido di carbonio rispetto alla pressione di reazione a differenti temperature e portate di miscela in alimentazione.

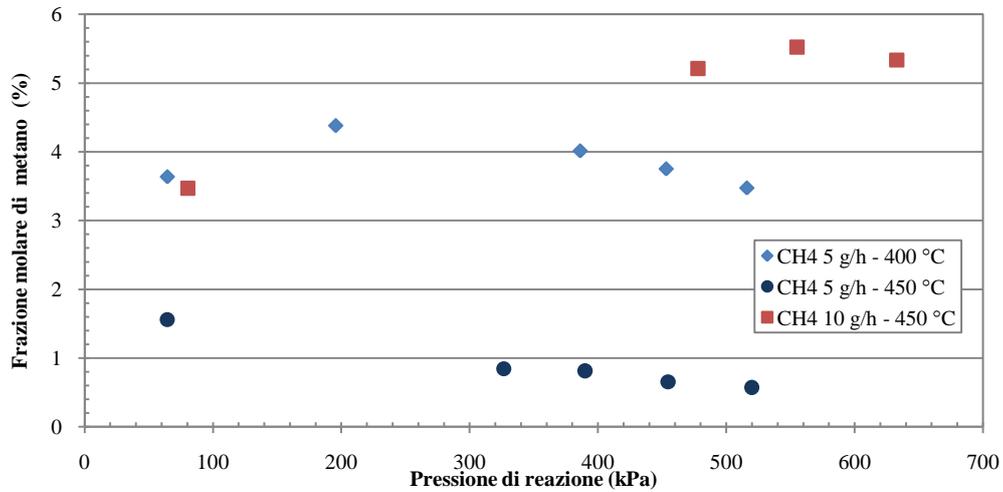


Fig.8 Concentrazione di metano rispetto alla pressione di reazione a differenti temperature e portate di miscela in alimentazione.