



Fondo Sociale Europeo - FSE  
Programma Operativo Nazionale 2000/06  
"Ricerca, Sviluppo tecnologico ed Alta Formazione  
nelle regioni dell'Obiettivo 1" - Misura 1.1 (F.S.E)



*Università della Calabria*

**Dottorato di Ricerca in Ingegneria Chimica e dei Materiali**

*Tesi*

**Impianto integrato a membrana  
per la produzione di idrogeno per PEM-FC**

Settore Scientifico Disciplinare CHIM07 – Fondamenti chimici delle tecnologie

*Supervisor*

*Candidata*

Ch.mo Prof. Enrico DRIOLI

Dr. Ing. Giuseppe BARBIERI

Ing. Adele BRUNETTI

*Il Coordinatore del Corso di Dottorato*

*Ciclo XX*

Ch.mo Prof. Rosario AIELLO

---

*A.A. 2006-2007*



*Alla mia famiglia*



***Si parva licet componere magnis***

*Se è lecito paragonare le piccole cose alle grandi*

(Virgilio, Georgiche, IV, 176)

*“Io veggio ben che giammai non si sazia  
Nostro intelletto, se ‘l ver non lo illustra,  
Di fuor dal qual nessun vero si spazia.*

*Posasi in esso come fera in lustra;  
Tosto che giunto l’ha, e giunger puollo;  
Se no, ciascun disio sarebbe frustra”.*

(Dante, Paradiso IV, 124)



# Indice

<i>Introduzione</i>	9
<b>Capitolo I – Impianti integrati a membrana per la produzione di idrogeno</b>	<b>13</b>
<b>1.1 Perché la produzione di idrogeno?</b>	<b>14</b>
<b>1.2 Produzione di idrogeno puro</b>	<b>16</b>
1.2.1 <i>Processi tradizionali</i>	17
<b>1.3 Integrazione di soluzioni innovative in impianti già esistenti.</b>	<b>26</b>
1.3.1 <i>Maggiori applicazioni dell'idrogeno prodotto: le celle a combustibile.</i>	28
1.3.2 <i>Process Intensification Strategy</i>	31
<b>Capitolo II – Membrane e Reattori a membrana per la produzione e purificazione di idrogeno:</b>	
<b>Caratteristiche e potenzialità</b>	<b>33</b>
<b>2.1 I reattori a membrana</b>	<b>34</b>
<b>2.2 Classificazione delle membrane</b>	<b>38</b>
<b>2.3 Membrane dense a base di palladio e sue leghe</b>	<b>39</b>
2.3.1 <i>Meccanismi di trasporto in membrane di leghe di Pd</i>	40
2.3.2 <i>Effetto inibitorio sul palladio e sue leghe</i>	43
<b>2.4 Membrane porose</b>	<b>44</b>
2.4.1 <i>Meccanismi di trasporto in membrane porose</i>	45
<b>2.5 Indici di prestazione per il dimensionamento di un MR</b>	<b>47</b>
2.5.1 <i>Variabili indipendenti</i>	47
2.5.2 <i>Variabili dipendenti</i>	49
2.5.3 <i>Numeri adimensionali – Il numero di Damköhler</i>	51
2.5.4 <i>Equilibrio di un MR</i>	52
<b>2.6 Nuovi indici per la reazione di WGS in reattori a membrana</b>	<b>55</b>
2.6.1 <i>Volume Index</i>	56
2.6.2 <i>Conversion Index</i>	59
2.6.3 <i>Extraction Index</i>	61
<b>Capitolo III – Reazione di Water Gas Shift in reattori a membrana per la produzione/purificazione dell'idrogeno: Stato dell'arte</b>	<b>63</b>

<b>3.1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>64</b>
<b>3.2</b>	<b>La Water Gas Shift nei sistemi tradizionali</b>	<b>65</b>
3.2.1	<i>Catalizzatori</i>	67
<b>3.3</b>	<b>Cinetica</b>	<b>73</b>
<b>3.4</b>	<b>Reazione di WGS in reattori a membrana</b>	<b>77</b>
<b>Capitolo IV – Analisi modellistica della reazione di Water Gas Shift in un reattore a membrana</b>		<b>85</b>
<hr/>		
<b>4.1</b>	<b>Analisi della reazione di WGS in un reattore a membrana dotato di membrana di Pd/Ag</b>	<b>86</b>
4.1.1	<i>Modello matematico</i>	86
4.1.2	<i>Analisi modellistica</i>	96
4.1.3	<i>Confronto della performance di un reattore a membrana di Pd/Ag con uno dotato di membrana di silice.</i>	110
<b>Capitolo V – Impianto integrato a membrana per la produzione di idrogeno: analisi sperimentale</b>		<b>115</b>
<hr/>		
	<b>Introduzione</b>	<b>116</b>
<b>5.1</b>	<b>Impianto integrato a membrana – Soluzione A e Soluzione C</b>	<b>118</b>
5.1.1	<i>Reazione di WGS in un reattore dotato di membrana di silice</i>	120
5.1.2	<i>Stadio di purificazione a membrana di Pd-Ag</i>	134
5.1.3	<i>Integrazione dello stadio di purificazione a membrana con una PEMFC</i>	142
<b>5.2</b>	<b>Impianto integrato a membrana – Soluzione B</b>	<b>155</b>
5.2.1	<i>Reazione di WGS in un reattore a membrana di Pd-Ag</i>	158
5.2.2	<i>Impianto integrato: Reattore a membrana di Pd-Ag – PEMFC</i>	176
<b>5.3</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>184</b>
<b>Conclusioni</b>		<b>187</b>
<b>Lista dei simboli</b>		<b>190</b>
<b>Bibliografia</b>		<b>193</b>
<b>Lavori pubblicati</b>		<b>202</b>
<b>Ringraziamenti</b>		<b>206</b>



## **Introduzione**

Obiettivo di questo lavoro di tesi è lo studio di nuove soluzioni impiantistiche integrate a membrana per la produzione di idrogeno privo di CO (<10 ppm) per PEM-FC (polymer electrolyte membrane fuel cell).

L'idrogeno come "vettore energetico" rappresenta, infatti, un'ottima soluzione per far fronte alla crescente necessità di nuove fonti energetiche, abbondanti, pulite, sicure e rinnovabili. Il suo utilizzo come "feeding fuel" per le celle a combustibile è sicuramente l'aspetto che attrae maggiore interesse presso il mondo scientifico.

Le celle a combustibile, infatti, costituiscono ad oggi l'alternativa più efficace ai sistemi energetici convenzionali per il trasporto e la produzione stazionaria di energia, in quanto presentano caratteristiche energetiche ed ambientali tali da renderne potenzialmente vantaggiosa l'adozione, tra esse: un rendimento elettrico elevato, la modularità, l'efficienza indipendente dal carico e dalle dimensioni dell'impianto, il ridottissimo impatto ambientale.

L'unico vincolo imposto per il corretto funzionamento della fuel cell è un'alimentazione di idrogeno CO-free, ovvero con un contenuto di CO minore di 10 ppm.

Tra i processi di produzione in grado di rispondere a questo limite, ed allo stesso tempo efficienti non solo da un punto di vista economico ma anche da un punto di vista di impatto ambientale, la tecnologia a membrana è risultata quella che meglio si confà a tutte le esigenze richieste.

In questo lavoro di tesi saranno analizzate tre differenti soluzioni progettuali, dotate della tecnologia a membrana, per la produzione/separazione/purificazione di idrogeno da fonti fossili, con particolare riferimento al trattamento delle correnti provenienti da impianti di reforming, nell'ottica di integrazione di sistemi a membrana in impianti tradizionali già esistenti.

L'approccio utilizzato nello studio degli impianti integrati a membrana si muove nella logica della "Process Intensification Strategy", nuova filosofia progettuale che punta a processi più efficienti sia da un punto di vista di migliore sfruttamento delle risorse che di ridotti consumi energetici, oltre che ed ad una riduzione dei volumi di impianto.

Quest'ultimo, infatti, è un aspetto fondamentale da tenere in conto per quanto riguarda l'impatto ambientale, rappresenta quindi una variabile importante nelle nuove strategie progettuali per gli impianti di produzione.

Le varie soluzioni impiantistiche a membrana proposte in questo lavoro di tesi saranno quindi analizzate anche secondo la nuova metrica di processo, individuando due nuovi indici di prestazione che confrontino i vantaggi di un reattore a membrana rispetto ad un tradizionale.

Lo stadio di processo su cui si focalizzerà lo studio è la fase di upgrading delle correnti di reformer con particolare riferimento alla reazione di water gas shift (WGS) per l'abbattimento del CO. Le tre soluzioni di impianto a membrana proposte saranno:

- Soluzione A: Impianto integrato a membrana costituito da un reattore a membrana porosa di silice per la reazione di Water Gas Shift con, in serie sulla corrente di permeato uscente dal MR, un purificatore a membrana di Pd-Ag, il cui permeato costituisce l'alimentazione di una PEMFC.
- Soluzione B: Impianto integrato a membrana costituito da un solo stadio di reazione/purificazione consistente in un reattore a membrana di Pd-Ag in configurazione combinata per la reazione di Water Gas Shift, il cui permeato è alimentato ad una PEMFC.
- Soluzione C: Impianto integrato a membrana costituito da un solo stadio di purificazione consistente in un purificatore a membrana di Pd-Ag, il cui permeato è alimentato ad una PEMFC.

Proprio al fine di tendere alla modularità e alla riduzione dei volumi, nonché ad una maggiore efficienza di processo, si è scelta la pressione di alimentazione come sola variabile promotrice della forza spingente alla permeazione. Essa, infatti, consente di ottenere correnti di permeato costituite da idrogeno puro che non richiedono ulteriori carichi di separazione, permettendo di lavorare con volumi di impianto ridotti.

Il lavoro di tesi si articolerà in una prima fase di analisi modellistica della reazione di WGS in reattori dotati di membrana di Pd-Ag o di silice (su acciaio poroso), analizzando

l'effetto della pressione di esercizio sulla riduzione dei volumi e sulla resa del processo in termini di conversioni e recupero di idrogeno. Ad essa seguirà un'ampia campagna sperimentale il cui scopo è l'analisi di tre soluzioni di impianto integrato a membrana per la produzione di idrogeno puro.

Ciascuna di queste soluzioni impiantistiche sarà integrata con lo "user" finale che è la PEM-FC. Ciò consentirà sia di valutare l'effettiva realizzabilità del processo integrato nel suo insieme e l'effettiva possibilità di utilizzo dell'idrogeno prodotto in PEMFC, in quanto confacente a tutti i vincoli tra cui purezza ( $CO < 10$  ppm) e stabilità di flusso, sia di analizzare l'efficienza globale del processo anche in termini di potenza finale erogata.

*Il tutto sarà svolto con l'obiettivo finale di*

- *Confermare la tecnologia a membrana, nello specifico i reattori e purificatori a membrana, quali valida alternativa ai sistemi di produzione/purificazione di idrogeno tradizionali (almeno da un punto di vista prettamente tecnologico)*
- *Proporre questa nuova tecnologia come interessante soluzione per le applicazioni come "fuel processors on-board".*



***Capitolo I – Impianti integrati a membrana per  
la produzione di idrogeno***

## **1.1 Perchè la produzione di idrogeno?**

La continua crescita della popolazione mondiale e la naturale aspirazione dei Paesi in via di sviluppo a raggiungere standard economici e di qualità della vita vicini a quelli dei paesi industrializzati sono le principali cause della crescita inarrestabile della domanda di energia e del contemporaneo aumento delle emissioni di gas serra, prima fra tutte l'anidride carbonica. Soddisfare tale domanda, mantenendo questi gas a livelli non pericolosi per l'ambiente e riducendo così il rischio di cambiamenti climatici nel medio termine (oltre che, naturalmente, garantire l'approvvigionamento energetico) rappresenta la sfida tecnologica del nuovo secolo.

Una sfida che può essere vinta solo con l'aumento dell'efficienza dei sistemi e la contemporanea riduzione del consumo di idrocarburi; con l'espansione dell'impiego di fonti a basso o nullo contenuto di carbonio quali gas naturale, rinnovabili, nucleare; con la separazione della CO<sub>2</sub>, prodotta nella trasformazione dei combustibili fossili e il confinamento della stessa; con l'aumento, infine, del potenziale di assorbimento della stessa CO<sub>2</sub> da parte dell'ecosistema.

Un tale scenario dovrebbe idealmente essere basato sull'individuazione di un nuovo vettore energetico con le seguenti caratteristiche:

- ✓ di impatto ambientale, sia globale che locale, quasi nullo;
- ✓ producibile da più fonti energetiche primarie, tra loro intercambiabili e disponibili su larga scala, anche in futuro;
- ✓ distribuibile preferenzialmente attraverso una rete.

L'idrogeno è attualmente una soluzione in grado di soddisfare i requisiti precedentemente indicati; infatti:

- ✓ è un gas che brucia nell'aria dando quindi come unico prodotto di reazione acqua pura;
- ✓ può essere prodotto sia da fonti fossili, sia da fonti rinnovabili, sia da fonte nucleare;
- ✓ può essere distribuito in rete abbastanza agevolmente, compatibilmente con gli usi finali e con lo sviluppo delle tecnologie di trasporto e di stoccaggio;

- ✓ può essere impiegato in diverse applicazioni (produzione di energia elettrica centralizzata o distribuita, generazione di calore, trazione) con un impatto locale nullo o estremamente ridotto.

Quale vettore energetico, l'idrogeno non è presente direttamente in natura come fonte energetica, ma in combinazione con altri elementi e, per essere ottenuto richiede una fonte energetica primaria.

Come vedremo meglio in seguito, sono indubbi i vantaggi energetici e, soprattutto, ambientali, che conseguirebbero dall'uso esteso dell'idrogeno in particolari sistemi elettrochimici denominati "celle a combustibile". Questi dispositivi permettono la trasformazione diretta dell'energia chimica contenuta nel gas in energia elettrica, senza altre emissioni dannose.

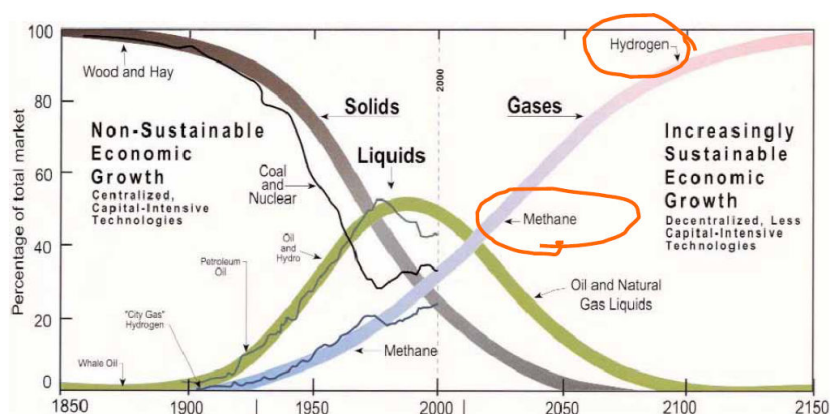


Figura 1 – Andamento di mercato delle fonti energetiche nel tempo [1]

L'idrogeno rappresenta quindi, in prospettiva, un componente ideale di un futuro sistema energetico sostenibile, costituendo un incentivo verso l'impiego diffuso delle fonti rinnovabili (e di un "nuovo nucleare"), ma già nel breve-medio termine può rendere i combustibili fossili compatibili con le esigenze ambientali (Figura 1). Lo sviluppo come vettore energetico richiede però la predisposizione anche di una vasta gamma di infrastrutture integrate, se non altro per rendere l'impiego economico e affidabile in tutte le

[1] Kefner III J.F. , "Global energy systems transition", 1850–2150.

varie fasi della catena tecnologica (produzione, confinamento dell'anidride carbonica generata nel processo, trasporto, accumulo, usi finali). Tutto ciò, ovviamente, costituisce una grossa sfida per i prossimi anni che, tuttavia, non potrà non avere benefiche ricadute - in termini economici e occupazionali - immediatamente nel comparto della ricerca e sviluppo e a seguire sull'intera industria manifatturiera di ogni Paese.

## **1.2 Produzione di idrogeno puro**

L'idrogeno è presente in natura solo in forma composta nell'acqua, negli idrocarburi e nei composti organici. Per ottenere idrogeno molecolare, idoneo all'utilizzo energetico, è necessario rompere la molecola di tali sostanze tramite un processo che necessita di energia. La produzione si può suddividere in base alla provenienza di tale energia in produzione da fonti energetiche primarie o secondarie.

Attualmente, la produzione di idrogeno da energia primaria avviene a partire dai combustibili fossili (96%) per reforming del gas naturale e per ossidazione parziale del gasolio (Diesel) e del carbone (Figura 2). In generale, dei circa 500 miliardi di metri cubi ( $\text{Nm}^3$ ) di idrogeno commercializzati annualmente nel mondo, la grande maggioranza proviene da fonti fossili. Le frazioni maggiori di questa quota provengono dall'industria petrolchimica, dove l'idrogeno è un sottoprodotto dei processi di raffinazione del petrolio grezzo e viene generato nella fase di termo-cracking, e dall'industria chimica, dove l'idrogeno è un sottoprodotto del processo di produzione del cloro durante la produzione del PVC e viene prodotto per elettrolisi cloro-alcaina. La produzione mondiale annua di idrogeno come sottoprodotto ammonta all'incirca a  $190 \cdot 10^9 \text{ Nm}^3$  (38%) e di questa circa  $10 \cdot 10^9 \text{ Nm}^3$  derivano dall'elettrolisi cloro-alcaina.

Le industrie chimica e petrolchimica sono anche le maggiori consumatrici di idrogeno che viene utilizzato rispettivamente per la sintesi di ammoniaca, etilene e metanolo, e per la raffinazione del petrolio nei processi di desolforazione e idrogenazione dei combustibili.

L'elettricità è al momento la sola forma secondaria di energia usata per produrre idrogeno sia per elettrolisi dell'acqua, sia per elettrolisi cloro-alcaina, processo in cui l'idrogeno è il prodotto di scarto (by-product). L'elettrolisi dell'acqua rappresenta il collegamento tra i



due vettori energetici energia elettrica e idrogeno e per questo motivo è vista come l'elemento essenziale in un sistema energetico basato sull'idrogeno, in quanto rende possibile l'ottenimento di tale gas indipendentemente dalla fonte di energia primaria utilizzata. Un altro metodo di produzione basato sull'energia secondaria è il reforming del metanolo che, nelle applicazioni mobili, potrebbe giocare un ruolo importante nel prossimo futuro.

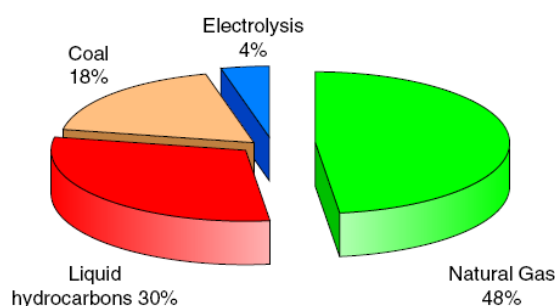


Figura 2 – Fonti di produzione di idrogeno (aggiornati al 2004)

### 1.2.1 Processi tradizionali

I processi di produzione dell'idrogeno rispondono all'esigenza di una riduzione dell'inquinamento nei centri urbani ed industriali ed ai problemi climatici.

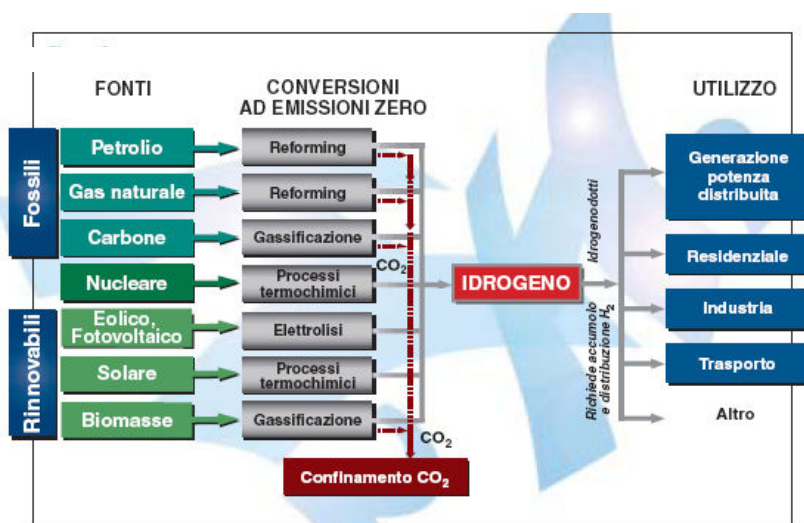


Figura 3 – Fonti di produzione dell'idrogeno. [7]

I processi di “*fuel reforming*” (reforming di idrocarburi, gasificazione) presentano degli aspetti comuni: tutti prevedono una reazione di reforming primaria che trasforma il combustibile liquido o gassoso in un composto gassoso di sintesi (fuel reformate o syngas) ricco in idrogeno ed in cui sono presenti altre impurità (principalmente monossido di carbonio). Successivamente, sono previsti uno o più livelli di trattamento del gas di sintesi prodotto nel reattore di reforming primario, progettati per convertire il monossido di carbonio in anidride carbonica, a mezzo di reazioni con acqua o con ossigeno. I processi di gasificazione prevedono la produzione di syngas a partire da combustibili solidi e liquidi (idrocarburi e biomassa). Per tutti i processi a valle della sezione di clean-up possono essere previsti ulteriori sistemi di purificazione dell'idrogeno che separano CO<sub>2</sub> ed altre impurità. L'anidride carbonica così separata, se ad alte temperature, può essere processata in sezioni a recupero energetico, per poi essere compressa ed inviata allo stoccaggio. I maggiori processi per la produzione di idrogeno a partire da idrocarburi leggeri sono:

- a. Steam reforming di idrocarburi leggeri
- b. Gasificazione del carbone
- c. Parziale ossidazione dei combustibili fossili
- d. Autothermal reforming
- e. Hydrocarbon cracking

I sistemi di produzione di idrogeno per dissociazione dell'acqua, associati a sistemi basati su fonti di energia rinnovabile, rispondono, invece, sia alle esigenze ambientali-climatiche sia a quelle di sicurezza dell'approvvigionamento energetico.

I processi di dissociazione dell'acqua prevedono la produzione di idrogeno per dissociazione delle molecole di acqua nei componenti elementari idrogeno e ossigeno, secondo diversi tipi di reazioni:

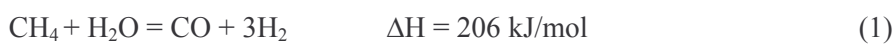
- a. elettrolisi, essa opera separando l'acqua in idrogeno e ossigeno consumando energia elettrica
- b. elettrolisi di vapore, variante dell'elettrolisi convenzionale, essa riceve parte dell'energia sotto forma di calore, rendendo il processo più efficiente

- c. dissociazione dell'acqua per via termochimica, la dissociazione termochimica dell'acqua in idrogeno e ossigeno avviene mediante l'utilizzo di calore e sostanze chimiche intermedie
- d. dissociazione dell'acqua per via fotoelettrochimica, si utilizzano dei semiconduttori per la separazione dell'acqua per mezzo della radiazione solare
- e. sistemi fotobiologici, la separazione dell'acqua in questo caso avviene tramite l'utilizzo di microrganismi e a mezzo della radiazione solare
- f. dissociazione termica dell'acqua, è una separazione per via puramente termica che richiede temperature molto alte (oltre i 1000 °C).

#### Steam reforming di idrocarburi leggeri

Il processo denominato steam reforming si riferisce alla reazione di conversione di idrocarburi leggeri e vapore acqueo in idrogeno e anidride carbonica. Gli idrocarburi leggeri sono quelli a basso tenore di carbonio.

Attualmente, il processo dello steam reforming del gas naturale [2] è sicuramente uno dei sistemi più utilizzati. Il metano è fatto reagire con vapore acqueo e aria in presenza di un catalizzatore a base di nichel secondo la reazione (1) condotta a 900°C:



Il prodotto dello steam reforming tradizionale è in genere una miscela di sintesi, o syngas, che ha più o meno la composizione in volume seguente: H<sub>2</sub> per il 74%, CO per il 18%, CO<sub>2</sub> per il 6% e CH<sub>4</sub> per il 2%. Questa miscela può essere ulteriormente trattata in un secondo reattore per l'abbattimento del contenuto di CO attraverso la reazione di water gas shift. Tale reazione è esotermica e avviene a temperature comprese tra 200 e 400 °C.

Normalmente condotta in due stadi, alta e bassa temperatura, riduce il contenuto di CO a circa lo 0.2-0.4% in volume.

---

[2] Heinzl A., Vogel B., Hübner P., "Reforming of natural gas-hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems", *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 202-207.



### Gasificazione del carbone

Il metodo più antico per la produzione di idrogeno consiste nella gasificazione del carbone. Se riscaldato in condizioni di ridotto apporto di aria (condizione detta *destructive distillation* oppure *pyrolysis*), il carbone viene convertito in una miscela di idrogeno, metano, monossido di carbonio (in proporzioni in genere pari rispettivamente a 50, 35 e 8%), insieme con il catrame di carbone e con il carbon-coke [3]. Diversamente, quando il carbone riscaldato viene fatto reagire con il vapore acqueo avviene la reazione di *carbon water-gas*:



La reazione di carbon water-gas è fortemente endotermica e pertanto cessa appena termina l'apporto adeguato di calore. Al contrario, la reazione di combustione del carbone o del carbon-coke in aria è fortemente esotermica. Anche in questo caso, per compensare il calore necessario alla reazione endotermica di carbon water-gas, si procede all'accoppiamento delle due reazioni in modo da raggiungere un equilibrio tra il calore liberato e quello assorbito. Le due reazioni potrebbero essere condotte una di seguito all'altra, o, come avviene solitamente, contemporaneamente, alimentando una miscela di aria e vapore acqueo. Il gas risultante da questa reazione è una miscela di monossido di carbonio, idrogeno, anidride carbonica e azoto. Usando l'ossigeno al posto dell'aria, si può ottenere un gas con un superiore potere calorifico, ma per molte applicazioni questa non è una scelta molto conveniente. Anche in tale processo, la miscela di gas che si ottiene attraverso la reazione di carbon water-gas può essere migliorata in termini di produzione di idrogeno attraverso la reazione di *water-gas shift*.

---

[3]. Mariani E, "Chimica Applicata e Industriale", UTET Torino, (1972) 478-489, 547, 575.

### *Ossidazione parziale dei combustibili fossili*

L'ossidazione parziale dei combustibili fossili è un metodo di produzione dell'idrogeno nel quale il combustibile, ossigeno e vapor acqueo sono combinati in proporzioni tali da essere convertiti in una miscela di idrogeno e monossido di carbonio. Generalmente, il totale di idrogeno prodotto con questa tecnologia rappresenta solo il 35% di quello prodotto grazie a processi di steam-reforming. A seconda della composizione di alimentazione e del tipo di combustibile fossile utilizzato, il processo di ossidazione parziale può procedere sia in maniera catalitica sia in forma non catalitica.

Nell'ultimo caso, esso si sviluppa con temperature elevate (tra i 1100 e i 1500 °C) facendo uso di ogni tipo di combustibile fossile possibile, inclusi gli olii combustibili residui pesanti ed il carbone. Al contrario, il processo catalitico avviene a temperature significativamente più basse (tra i 600 e i 900 °C) e gli idrocarburi generalmente utilizzati sono di tipo leggero, quali ad esempio il gas naturale e la nafta. Lo svantaggio della reazione di ossidazione parziale è che essa richiede dei costi aggiuntivi legati all'esigenza di utilizzare ossigeno (piuttosto che aria, che darebbe origine agli inquinanti ossidi di azoto ed alla diluizione dell'idrogeno con l'azoto residuo).

### *Autothermal reforming*

Nella reazione di autothermal reforming, il processo esotermico di parziale ossidazione viene combinato con quello endotermico dello steam reforming in modo che il processo di gasificazione non richieda in teoria alcun input energetico esterno.

Nel campo della ricerca, nuove tecnologie sono in fase di sviluppo e tra esse rilevante è quella che prevede la progettazione e l'ottimizzazione dei "reattori catalitici caldi" (hot-reactors) basati sull'uso dell'ossigeno come ossidante invece che dell'aria. Inoltre, in parallelo si sta incentivando lo sviluppo di tecniche avanzate e meno costose riguardanti la separazione dell'ossigeno.

### *Hydrocarbon cracking*

L'idrogeno può essere prodotto anche attraverso la decomposizione termocatalitica diretta (definita cracking) del metano o di altri idrocarburi. Per soddisfare il fabbisogno energetico necessario alla conduzione di tale processo, è stato proposto di utilizzare il calore generato da una "torcia al plasma" o da dischi e torri solari. L'energia richiesta per mole di idrogeno è minore rispetto a quella richiesta dal processo di steam reforming ed, inoltre, il meccanismo è più semplice. Dal processo è generato un sottoprodotto chiamato carbone solido pulito che è catturato ed immagazzinato molto più facilmente del biossido di carbonio gassoso. Il principale inconveniente di tale sistema di produzione di idrogeno rimane, tuttavia, il problema della progressiva disattivazione del catalizzatore a causa dei depositi di carbonio sulla sua superficie, la cui riattivazione provoca indesiderate emissioni di biossido di carbonio.

### *Gasificazione della biomassa*

Il processo di gasificazione della biomassa non rappresenta una nuova tecnologia. Difatti tale processo non fu più utilizzato con il progressivo sfruttamento del petrolio, inizialmente disponibile in grandi quantità e a basso costo [4].

Attualmente, la biomassa è considerata un'alternativa all'utilizzo del carbone, grazie al suo breve periodo di rigenerazione e al suo ciclo di utilizzo che non è legato ad alcun rilascio di gas-serra in atmosfera.

Col termine *biomassa* si designano materiali quali: il legno, il carbone vegetale, rifiuti biologici (trucioli di legno, segatura, e altri), fango di perforazione, residui delle colture (steli del cotone, gusci del cocco, e altri), etc. La maggior parte di questi materiali possiede un contenuto in acqua che varia tra il 5 e il 30% in peso ed è adatta al processo di gasificazione, sebbene ci siano delle eccezioni e non sia sempre possibile portare a gasificazione alcuni tipi di materiali.

La gasificazione è un processo termochimico che è usato per la sua conversione in una miscela gassosa contenente generalmente: monossido di carbonio (15-30%), idrogeno (10-

---

[4] ENI Enciclopedia del Petrolio e del Gas Naturale, Carlo Colombo Editore, (1967) 671-681

20%), metano (2-4%), acqua (6-8%) e i gas inerti quali il biossido di carbonio (5-10%) e azoto (45-60%). Il meccanismo è abbastanza complesso e prevede, nei diversi passaggi: il trattamento della biomassa (livellamento, taglio, disidratazione) e la gasificazione e depurazione dei gas (per rimuovere catrame e polvere). Al fine di abbassare il costo legato alla separazione dell'idrogeno dagli altri gas, in genere si procede a gasificare con ossigeno o vapore.

#### *Reforming solare e termico dei combustibili fossili*

L'energia solare può essere utilizzata per produrre gas di sintesi (monossido di carbonio e idrogeno) da gas contenenti metano. Il gas prodotto può essere fatto reagire successivamente con vapore acqueo in modo da spingere il processo verso una maggiore produzione di idrogeno (oltre che alla formazione di biossido di carbonio). Il gas di sintesi derivante dal reforming termico contiene una grande quantità di energia solare incorporata (fino al 25%) e permette di ottenere elevate efficienze termiche e ridurre le emissioni di biossido di carbonio.

Per quanto riguarda la ricerca, l'obiettivo che si vuole centrare con il reforming solare e termico per la produzione di idrogeno è quello legato all'abbassamento dei costi dell'intero processo.

#### *Elettrolisi*

L'acqua è un'altra enorme riserva naturale che permetterebbe di ricavare una grande quantità di idrogeno con un grado di purezza tale da poter essere utilizzato direttamente in processi di produzione di energia elettrica avanzati (celle a combustibile).

Il processo attraverso il quale si rompe la molecola di acqua, tuttavia, richiede a sua volta un cospicuo dispendio di energia, sia essa di tipo elettrico, chimico o termico.

L'elettrolisi dell'acqua è compatibile con un ampio numero di tecnologie per la produzione di elettricità sia attuali che future (come ad esempio quelle che prevedono l'uso di carbone

o gas naturale con sequestro del biossido di carbonio o le fonti rinnovabili) [5]. L'integrazione dell'elettrolisi dell'acqua con la produzione di elettricità mediante uso di fonti rinnovabili di energia (solare, eolica, idroelettrica, etc.) sarebbe in grado di creare un ciclo di produzione dell'elettricità completamente sostenibile. L'idrolisi può anche essere associata facilmente ad una fonte di energia rinnovabile intermittente come ad esempio una turbina a vento. Ciò rende possibile la creazione di un sistema di funzionamento grazie al quale l'energia in eccesso è utilizzata per la produzione di idrogeno. Nonostante sia una tecnologia abbastanza matura e conosciuta, solo una piccola percentuale dell'idrogeno prodotto a livello mondiale è ottenuta grazie alla reazione di elettrolisi, a causa del fatto che si tratta di un meccanismo a grande dispendio energetico. Infatti, quanto più velocemente avviene la generazione dell'idrogeno, tanto maggiore è la potenza richiesta per chilogrammo prodotto. Di conseguenza, si preferisce far lavorare gli impianti di elettrolisi a bassa densità di corrente (e, quindi, a bassi tassi di produzione) in modo da risultare molto più efficienti. Al giorno d'oggi, sistemi di dimensioni ridotte con elettroliti polimerici (polymer electrolytes) possono raggiungere un'efficienza dell'80-85%, mentre unità di ampie dimensioni che utilizzano elettroliti alcalini (alkaline electrolyte) possono raggiungere il 70-75% di efficienza. Gli elettrolizzatori a vapore, nei quali parte dell'energia richiesta per scindere la molecola di acqua è fornita dal calore, possono raggiungere un'efficienza veramente elevata (superiore al 90%), ma attualmente non sono entrati nel circuito commerciale.

### Cicli termochimici

E' possibile decomporre l'acqua per formare idrogeno utilizzando energia termica attraverso i cicli termochimici. Questi sono l'esatto risultato di una sequenza di reazioni chimiche e portano alla decomposizione dell'acqua in idrogeno e ossigeno attraverso il calore fornito da una fonte esterna. All'interno del ciclo è fornita energia a una reazione chimica endotermica e viene rilasciata da una reazione esotermica. Il ciclo termochimico permette di produrre idrogeno dall'acqua a temperature molto più basse rispetto a quelle

---

[5] Romer S., Romer A., "L'idrogeno", 2002



richieste dalla termolisi e permette di arrivare a efficienze del 40- 50%. I cicli possibili sono molteplici e diversi tra loro, fra questi rientrano quelli maggiormente studiati e attualmente meglio conosciuti quali: il “Ciclo zolfo-iodio” ed il “Ciclo calcio-bromo”; entrambi richiedono temperature di processo rispettivamente di 850 e 760 °C mentre è ancora in fase di studio il “Ciclo rame-cloro” che richiederebbe temperature minori (attorno ai 550 °C). Il problema di tale tecnologia è relativo alla ricerca di un’ottimale combinazione dei cicli termochimici con i concentratori solari e con il calore di scarto proveniente dalle centrali elettriche e/o dai processi industriali, in modo che essa risulti efficace anche nel contenimento dei costi realizzativi.

### 1.3 Integrazione di soluzioni innovative in impianti già esistenti.

Una delle soluzioni innovative da poter integrare in impianti già esistenti, al fine di aumentare l'efficienza dei processi è la tecnologia a membrana.

Questa soluzione di processo innovativa trova tra le sue maggiori applicazioni l'integrazione in impianti già esistenti per lo svolgimento di processi chimici quali le reazioni di “*steam reforming*”, “*steam reforming ossidativo*”, “*dry reforming*”, reazioni di *deidrogenazione* e “*water-gas shift*” [6]. La presenza di una membrana selettiva nei confronti di alcune specie chimiche (e.g. Pd-Ag, zeoliti, ceramici, etc) permette di allontanare uno o più prodotti dall'ambiente di reazione, con una serie di vantaggi rispetto ai processi tradizionali:

- ✓ Spostamento della reazione verso la formazione di ulteriore prodotto, anche per reazioni che avvengono senza o con aumento del numero di moli
- ✓ Recupero di una corrente di permeato ricca in idrogeno
- ✓ Recupero di una corrente concentrata in CO<sub>2</sub>
- ✓ Modularità degli impianti

Alla luce di questi vantaggi e di altri, legati alla possibilità di lavorare in condizioni operative più blande, con sistemi di controllo meno complessi e con impianti di dimensioni ridotte, i reattori a membrana potrebbero già sostituire i reattori tradizionali negli impianti già esistenti.

Tuttavia ad oggi poche sono le applicazioni a livello industriale degli MR e ciò è essenzialmente attribuibile ad alcuni problemi inerenti non solo al costo elevato delle membrane stesse, che potrebbe essere ridotto lavorando su spessori di membrana più sottili, ma anche ad altri tipi di problematiche progettuali tra cui [6]:

---

[6] Saracco, G., Neomagus H.W.J.P., Versteeg G.F., Van Swaaij W.P.M., “High-temperature membrane reactors: Potential and problems”, Chem. Eng. Sci, 54 (13-14) (1999), 1997-2017

- ✓ Cicli termici: Il sottoporre membrane a cicli termici provoca il decadimento della loro efficienza di separazione e quindi la durata della membrana stessa.
- ✓ Avvelenamento delle superfici: Le membrane metalliche dissociano l'idrogeno molecolare in atomico che va a diffondere attraverso lo strato di separazione. La presenza di contaminanti e veleni, in particolare zolfo, inibisce la capacità della superficie della membrana di agire come catalizzatore della dissociazione, diminuendo l'efficienza della membrana
- ✓ Perdita di integrità strutturale: In certe condizioni, le membrane possono subire un riarrangiamento della loro struttura atomica, variazioni della rugosità superficiale, corrosione di tipo pitting, formazione di uno strato di impurezze, effetti che possono inficiare l'integrità strutturale della membrana e le sue performance.
- ✓ Mancanza di tecnologie e materiali per sigillare: Realizzare un sistema perfettamente sigillato, specialmente in condizioni di alte pressioni e temperature.

Questi aspetti hanno particolarmente importanza sulle tipologie di membrane a film fine che generalmente si usano per aumentare il flusso e minimizzare i costi. Per esempio è stato osservato che, correnti contenenti ossidanti (O<sub>2</sub>, vapore e ossidi di carbonio), causano alle membrane metalliche un riarrangiamento della struttura atomica che porta alla formazione di difetti che riducono la selettività della membrana stessa nei confronti dell'idrogeno. Laddove si utilizzino solventi, la presenza di impurezze può portare alla diminuzione della capacità di adsorbimento e quindi un continuo bisogno di reintegro con seguente aumento dei costi.

Tuttavia, con il superamento delle seguenti barriere si otterranno vantaggi sia in termini di riduzione dei costi che di incremento delle efficienze, con ampia possibilità di integrazione dei reattori a membrana negli impianti già esistenti.

### 1.3.1 Maggiori applicazioni dell'idrogeno prodotto: le celle a combustibile.

Le due principali linee di utilizzo previste in futuro per l'idrogeno e per cui si sta lavorando attualmente nei laboratori di ricerca applicata riguardano l'impiego come combustibile per la generazione di energia elettrica e per il trasporto. Impianti per la produzione centralizzata di energia elettrica e motori a combustione interna alimentati a idrogeno sono già fattibili sulla base delle tecnologie esistenti e anche con emissioni sensibilmente ridotte rispetto a quelle degli impianti convenzionali.

Ma lo strumento principale il cui sviluppo condiziona pesantemente la reale affermazione dell'idrogeno come vettore energetico pulito è senza dubbio la cella a combustibile.

Le Celle a Combustibile, infatti, presentano caratteristiche energetiche ed ambientali tali da renderne potenzialmente vantaggiosa l'adozione:

- ✓ Rendimento Elettrico elevato
- ✓ Modularità
- ✓ Efficienza indipendente dal carico e dalle dimensioni dell'impianto
- ✓ Ridottissimo impatto ambientale

In particolare, le PEM-FC presentano emissioni zero in quanto alimentate ad idrogeno, con vapore acqueo come unico prodotto di reazione (Figura 4).

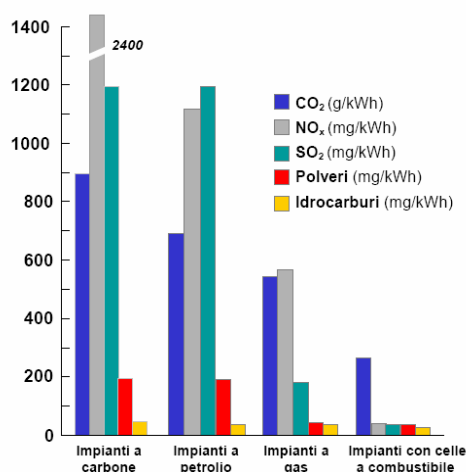


Figura 4 - Confronto delle emissioni di impianti a celle a combustibile con impianti di generazione di potenza tradizionali [7]

[7] M. Ronchetti, A. Iacobazzi "Celle a combustibile, Stato di sviluppo e prospettive della tecnologia", Report ENEA 2002

Uno degli scopi dell'individuazione di energie alternative è la riduzione dell'emissioni di gas serra e un migliore sfruttamento delle risorse; per cui la possibilità di localizzare e quindi recuperare la CO<sub>2</sub> prodotta, la riduzione di emissioni di NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>, la massimizzazione della resa del processo, l'alta efficienza delle fuel cell, assegnano all'impianto integrato a membrana un vantaggio tecnologico che assicura un migliore sfruttamento delle risorse. Si noti come un impianto a FC presenti un'efficienza energetica sensibilmente superiore ( $\eta = 0.5-0.68$ ) a quella dei sistemi convenzionali (e.g. motori a scoppio  $\eta = 0.3 - 0.36$ ), anche nelle loro configurazioni più avanzate. Da ciò deriva una significativa riduzione delle quantità di CO<sub>2</sub> emessa a parità di energia elettrica e calore erogati (Figura 5).

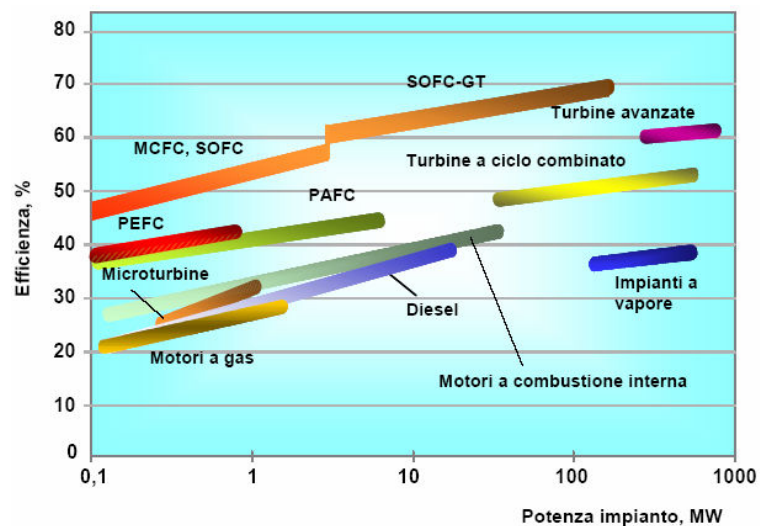
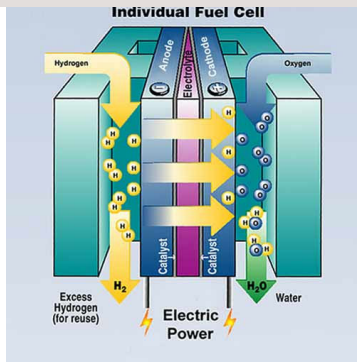


Figura 5 Confronto delle efficienze tra celle a combustibile e generatori convenzionali [7].

### Cos'è una cella a combustibile?

Una cella a combustibile è un generatore elettrochimico in cui si converte direttamente l'energia liberata dalla reazione chimica tra un combustibile (tipicamente idrogeno) e un ossidante (ossigeno o aria) in energia elettrica e calore. È simile ad una batteria e, quindi, come gli altri elementi voltaici, una cella a combustibile è formata essenzialmente da due elettrodi, catodo ed anodo, su cui avvengono rispettivamente le reazioni di riduzione e di ossidazione, e da un elettrolita che, permettendo la migrazione degli ioni, funge da chiusura del circuito elettrico all'interno della cella. Diversamente dalle batterie comuni, nella cella a combustibile, la materia attiva è continuamente rinnovata e quindi la corrente elettrica, ovviamente continua, può essere erogata indefinitamente se si garantisce l'alimentazione del combustibile e dei gas



ossidanti. L'idrogeno e i gas ossidanti (di solito ossigeno o aria) lambiscono rispettivamente l'anodo e il catodo (sulle facce opposte a quelle in contatto con l'elettrolita). Grazie alla porosità degli elettrodi, sono continuamente alimentate le reazioni di ossidazione del combustibile e di riduzione dei gas ossidanti. Le celle possono essere pensate come strumenti che attuano l'inverso dell'elettrolisi dell'acqua. Questo risulta evidente analizzando il processo di una cella alimentata con idrogeno puro ed ossigeno:

- ✓ all'interno della cella, in corrispondenza dell'anodo gli atomi di idrogeno perdono elettroni (ossidazione) e sotto forma di ioni  $H^+$  lasciano l'elettrodo, migrando attraverso l'elettrolita; contemporaneamente gli elettroni persi si muovono lungo l'anodo e si accumulano sull'estremità esterna, pertanto l'anodo assume carica negativa all'esterno (a contatto con il filo metallico) e positiva all'interno (a contatto con l'elettrolita).
- ✓ al catodo le molecole di ossigeno acquistano gli elettroni provenienti dal circuito esterno (riduzione) e lasciano l'elettrodo sotto forma di ioni  $O^{2-}$ , per poi ricombinarsi con gli ioni  $H^+$  a formare acqua. Pertanto tale elettrodo assume carica positiva all'esterno (a contatto con il filo metallico) e negativa all'interno (a contatto con l'elettrolita).

Il passaggio di corrente avviene, dunque, grazie alla differenza di potenziale fra l'elettrodo negativo (anodo) e l'elettrodo positivo (catodo). L'elettrolita permette, invece, il crearsi di una corrente ionica, ossia consente il passaggio di ioni positivi o negativi prodotti sugli elettrodi impedendo, invece, il passaggio degli elettroni. La differenza in termini di energia fra l'energia termica di reazione (reazione chimica esotermica) e l'energia elettrica prodotta (flusso di elettroni) è liberata sotto forma di calore alla temperatura operativa della cella. Questa temperatura, per un funzionamento isoteramico della cella, deve essere mantenuta costante; il calore in eccesso viene, quindi, asportato tramite un sistema di raffreddamento e può essere utilizzato per scopi cogenerativi.

### 1.3.2 Process Intensification Strategy

Una definizione spesso utilizzata del termine “Process Intensification” è la strategia di ridurre drasticamente le dimensioni degli impianti ottenendo però sempre la stessa quantità di prodotto [8]. In generale la Process Intensification è una strategia chiave che l’industria chimica tende ad adottare per aumentare l’efficienza dei processi da un punto di vista energetico, di profitto economico e di sostenibilità ambientale, attraverso un migliore sfruttamento delle risorse, una maggiore modularità degli impianti, un ridimensionamento dei consumi di energia, oltre che ad una riduzione sostanziale delle dimensioni degli impianti.

Lo sviluppo dell’industria chimica degli ultimi cento anni, infatti, è stato notevole così come sono cresciuti notevolmente i volumi di produzione. Una conseguenza di questa rapida crescita è stato lo sfruttamento incontrollato di ampie aree di territorio per l’installazione di impianti di produzione con conseguente riduzione delle aree a disposizione dell’uomo per gli usi comuni. Alla base della Process Intensification sta proprio la trasformazione del settore industriale in uno con minore impatto ambientale per cui la logica “biggest is the best” viene sostituita dalla logica “small and most efficient” (Figura 6).

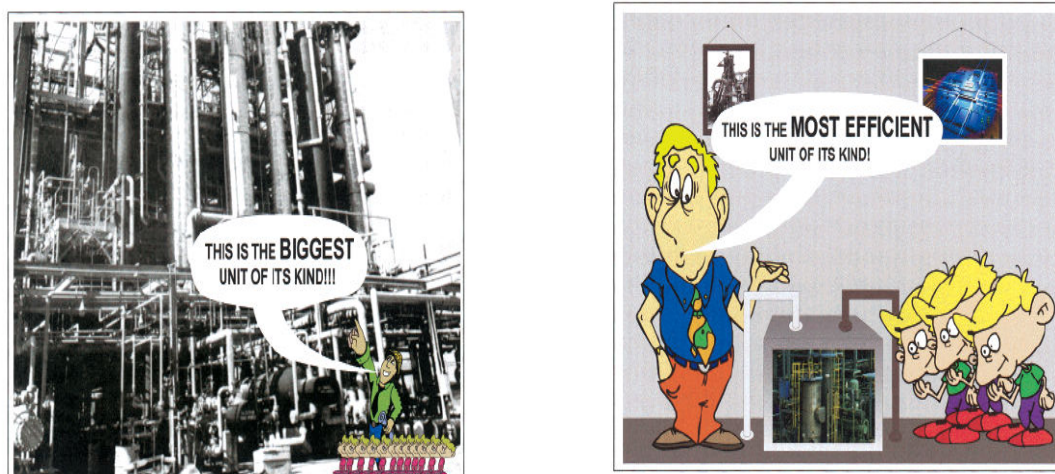


Figura 6 – Process Intensification “logic”, [8]

[8] Stankiewicz A., Moulijn J., A., “Process Intensification”, Ind. Eng., Chem., Res., 2002, 41, 1920-1924

Le opportunità che questa nuova filosofia progettuale offre alle compagnie dell'industria chimica sono catalogabili in sei aree: Costi, sicurezza, compattezza, controllo di processo ben-definito, vendibilità del processo, immagine della compagnia.

La Process Intensification tende sostanzialmente verso processi più convenienti sia in termini di costi del terreno, costi di impianto, costi dei materiali, costi delle utilities e costi dei trattamenti dei materiali di scarto. Inoltre, la riduzione delle dimensioni degli impianti influenza positivamente i processi in termini di maggiore sicurezza e più facile controllo e la loro modularità consente di far lavorare gli impianti a seconda delle esigenze di mercato. Chiaramente tutti questi fattori permettono alla compagnia che li ha adottati di acquisire notevole guadagno in termini di immagine e di vendibilità.

Nonostante i potenziali vantaggi che i principi della Process Intensification propinano, ci sono comunque importanti barriere che inibiscono i cambiamenti nell'industria chimica attuale tra cui la necessità di rimodulare gli impianti e i costi ad essa correlati e l'individuazione di nuove metodologie per lo sviluppo dei nuovi processi [8].



*Capitolo II – Membrane e Reattori a membrana per la produzione e purificazione di idrogeno:  
caratteristiche e potenzialità*

***Capitolo II – Membrane e Reattori a membrana  
per la produzione e purificazione di idrogeno:  
Caratteristiche e potenzialità***

## **2.1 I reattori a membrana**

La scienza e la tecnologia delle membrane ha apportato notevoli innovazioni di processo e di prodotto, offrendo una serie di opportunità per uno sviluppo industriale sostenibile. In particolare, lo sviluppo della tecnologia a membrana ha subito una rapida crescita negli ultimi anni correlata alla possibilità di integrare varie operazioni a membrana nello stesso ciclo industriale, con notevoli benefici in termini di qualità dei prodotti, compattezza degli impianti, ridotto impatto ambientale, ridotti consumi energetici [9]. Il tutto si muove nella logica della Process Intensification Strategy, una nuova filosofia per la progettazione di impianto e di processo, secondo la quale, per uno sviluppo industriale sostenibile, è necessario ridurre drasticamente i volumi di impianto ed allo stesso tempo puntare verso un migliore sfruttamento delle risorse [10].

Proprio seguendo questa nuova strategia progettuale, i reattori a membrana (MR) hanno attratto particolare attenzione negli ultimi anni, mostrandosi come un'ottima alternativa agli impianti tradizionali esistenti. Essi, infatti, possono essere considerati come la classe più significativa dei cosiddetti “reattori multifunzionali” [11]. In essi reazione e separazione sono integrati nella stessa unità in cui è presente una membrana selettiva nei confronti di una o più specie chimiche che divide il reattore in due zone (Figura 9):

- Volume di reazione, in cui si trova il catalizzatore impaccato (a meno non si utilizzi una membrana catalitica)
- Permeato, in cui si recuperano le specie gassose che permeano attraverso la membrana.

La membrana consente l'allontanamento selettivo dall'ambiente di reazione di una o più specie sotto l'effetto di una forza spingente, che generalmente è data dalla differenza delle pressioni parziali delle specie ai due lati della membrana. La forza spingente può essere

---

[9] Drioli E. Romano M. Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 1277-1300

[10] Stankiewicz A.; Moulijn J.A. Process Intensification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 1920.

[11] Stankiewicz A., “Reactive separations for process intensification: an industrial perspective, *Chem. Eng., Proc.*, 42, (2003), 137-144

creata o con l'impiego di un gas di sweep, generalmente consistente in un gas inerte per la reazione (azoto, elio, argon, vapor d'acqua, etc.), o applicando una differenza di pressione tra retentato e permeato, o con una loro combinazione. In generale, l'uso di un reattore a membrana contempla una serie di vantaggi:

- Miglioramento della resa per reazioni limitate dall'equilibrio, dovuto alla possibilità di rimuovere continuamente uno più prodotti dall'ambiente di reazione.
- Riduzione dei volumi di reazione
- Miglioramento della selettività di reazione dovuto alla permeazione selettiva
- Accoppiamento di due o più reazioni sui due lati della membrana
- Incremento dei tempi di residenza dei reagenti dovuto alla rimozione dei prodotti
- Condizioni operative più blande
- Addizione controllata di reagenti attraverso la membrana, in particolare per reazioni come le ossidazioni parziali

Come sarà ampiamente descritto nei prossimi paragrafi, una membrana di Pd e sue leghe permette la rimozione selettiva del solo H<sub>2</sub> dall'ambiente di reazione, mostrando selettività infinita nei confronti di questa specie chimica [12], [13], [14]. L'impiego di un MR dotato di questo tipo di membrana presenta nello specifico le seguenti peculiarità:

- Produzione di una corrente di H<sub>2</sub> puro
- Correnti di retentato concentrate nelle altre specie (per esempio CO<sub>2</sub>)
- Effetto positivo della pressione di reazione sulla conversione, anche per reazioni che avvengono con aumento o senza variazioni del numero di moli

---

[12] She Y., Dardas Z., Gummalla M., Vanderspurt T., Emerson S., Integrated water gas shift (WGS) Pd membrane reactors for compact hydrogen production systems from reforming of fossil fuels, ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints, 50 (2) (2005), p. 561

[13] Xu Z.-Q., Chen Q.-L., Lu G.-Z., The use of membrane reactor in the reaction of ethylbenzene dehydrogenation to styrene, Petrochemical Technology, 28 (6) (1999), p. 358-362

[14] Assaf E.M., Jesus C.D.F., Assaf J.M., Mathematical modelling of methane steam reforming in a membrane reactor: An isothermic model, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 15 (2) (1998), pp.160-166

Configurazioni del MR

Gli MR possono avere diverse forme e configurazioni. Tra esse:

- Configurazione tubo in tubo (Figura 7), rappresentata da due tubi concentrici dei quali quello esterno rappresenta lo shell del MR, mentre quello interno è costituito dalla membrana. Nel volume compreso tra i due tubi (anulus) o nel volume vuoto del tubo interno è generalmente impaccato il catalizzatore.
- Configurazione piana, in cui la membrana piana è collocata in un modulo di forma analoga ed in una delle due camere formate dalla presenza della membrana è allocato il catalizzatore.
- Configurazione tubi e mantello o a fibre cave, in cui più membrane tubolari sono contenute in un unico shell cilindrico (Figura 8).

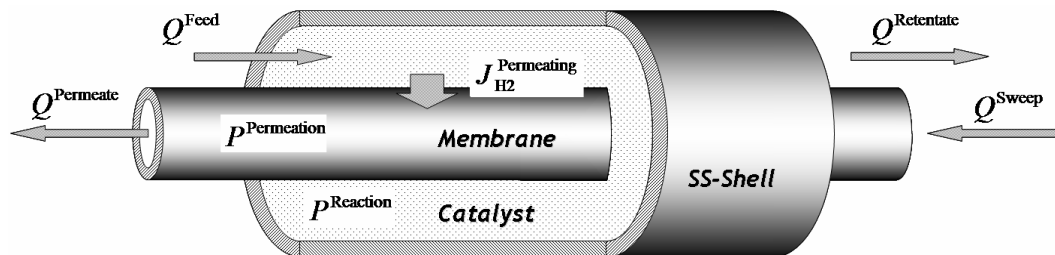


Figura 7– Schema di un reattore a membrane tubolare

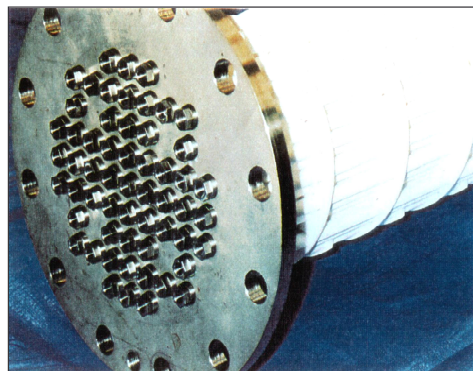


Figura 8 – Reattore a membrana a fibre cave

Descrivendo in maggiore dettaglio la configurazione di un MR, esso risulta caratterizzato da quattro correnti di ingresso/uscita (Figura 9):

- L' Alimentazione è la corrente di ingresso lato reazione
- Il Retentato è la corrente di uscita lato reazione
- Lo Sweep è la corrente di ingresso lato permeato
- Il Permeato è la corrente di uscita lato permeato

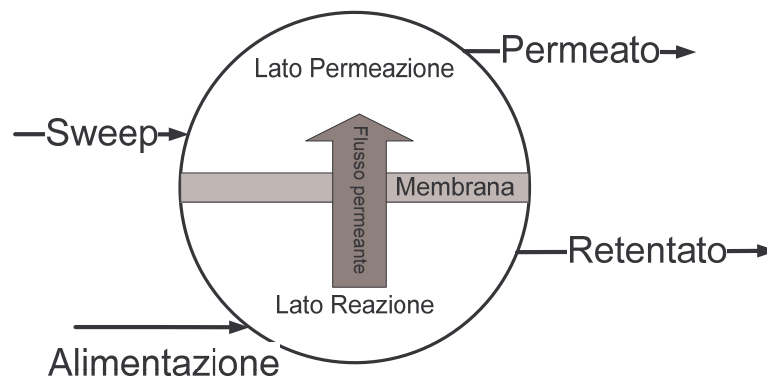


Figura 9 – Schema di un MR

In base alla direzione dei flussi, il reattore a MR può avere due tipi di configurazione:

- Configurazione in equi-corrente – La direzione di entrambe le correnti di ingresso è la stessa (Figura 10 -A)
- Configurazione in contro-corrente – Le correnti di ingresso al MR sono alimentate in direzione opposta l'una rispetto all'altra (Figura 10 -B).

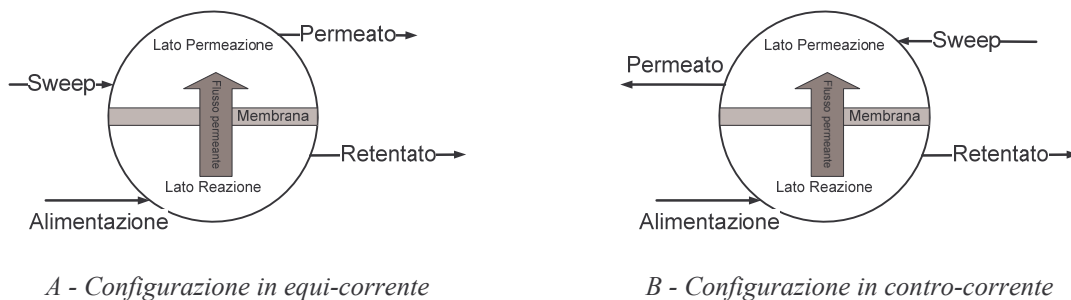


Figura 10 – Schema delle configurazioni dei flussi di un MR

I flussi in controcorrente o in equicorrente sono caratteristici di membrane tubolari che ben rappresentano il migliore assetto per le applicazioni ingegneristiche. La configurazione in contro-corrente consente una migliore distribuzione della forza spingente per il trasporto dei reagenti lungo la membrana, tuttavia può essere svantaggiosa se paragonata al flusso in equicorrente perché porta a effetti di retrodiffusione (nelle membrane porose) dei prodotti e non sviluppa una forza spingente convenientemente alta laddove i reagenti entrano nel reattore. Tuttavia, la scelta del corretto modello di flusso non è un problema semplice, ma dipende fortemente dalla particolare reazione condotta.

## **2.2 Classificazione delle membrane**

Una membrana può essere definita come una regione di discontinuità, generalmente caratterizzata da un elevato rapporto “superficie/spessore”, attraverso la quale può aversi trasferimento di materia sotto l’azione di una forza spingente [15]. Le membrane possono essere classificate secondo la loro natura, struttura e rispetto alle applicazioni in cui sono utilizzate.

Una prima classificazione distingue tra membrane organiche ed inorganiche a seconda che esse sono realizzate con materiali organici o metallici. Nel presente lavoro di tesi, si prenderanno in considerazione soltanto queste ultime. Tra esse si distingue in:

- Membrane porose che si classificano, secondo la definizione IUPAC, in base al diametro dei pori, in: microporose  $\Phi_{\text{pori}} \leq 2 \text{ nm}$  e macroporose  $\Phi_{\text{pori}} > 50 \text{ nm}$  e, all’interno di questo intervallo, come mesoporose.
- Membrane dense, generalmente metalliche, ad esempio a base di palladio o di sue leghe.

---

[15] W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu, Terminology for membranes and membrane processes, J. Membrane Sci, 120 (1996) 149-159

Esempi di membrane dense sono quelle di Pd e le sue leghe, permeabili all'idrogeno; Esempi di membrane porose, invece, sono allumina, zeolite, silice. Nella Tabella 1 sono riassunti i vantaggi e gli svantaggi [16] di entrambi i tipi di membrana.

Tabella 1 – Vantaggi e svantaggi delle membrane inorganiche

<b>MEMBRANE DENSE di leghe di Pd</b>		<b>MEMBRANE POROSE</b>	
<i>VANTAGGI</i>	<i>SVANTAGGI</i>	<i>VANTAGGI</i>	<i>SVANTAGGI</i>
Selettività infinita verso H <sub>2</sub>	Bassi Flussi permeanti	Alti flussi permeanti	Bassa selettività
Alta resistenza meccanica (Pd-alloy)	Alto costo	Resistenza termica elevata	Basse densità di impaccamento
Alta capacità di impaccamento	Embrittlement (Pd – membrane)	Resistenza chimica	Fragilità
	Avvelenamento da zolfo	Assenza di effetti inibitori da specie chimiche	
	Inibizione da CO	Basso costo	

## 2.3 Membrane dense a base di palladio e sue leghe

Tali membrane sono utilizzate per combinare reazioni catalitiche e processi di separazione selettiva, costituendo il primo tipo di membrane inorganiche largamente studiate. Nel caso in cui si voglia procedere con la separazione di idrogeno da correnti gassose, le membrane a base di palladio mostrano un'infinita selettività nei confronti di questo gas, sebbene una bassa permeabilità dovuta ad un basso coefficiente diffusivo dei gas nei solidi.

In genere, le leghe di palladio sono preferite alle membrane di palladio puro per diverse ragioni. L'utilizzo del solo palladio nei processi di separazione, in alcune condizioni, può non essere indicato in quanto questo, puro, diventa fragile dopo ripetuti cicli di adsorbimento e desorbimento di idrogeno, mentre le leghe di palladio e argento risentono molto meno di questo effetto. Infatti, quando si verifica l'adsorbimento dell'idrogeno su di

---

[16] J. Coronas, J. Santamaria "Catalytic reactor based on porous ceramic membranes", , Catalysis Today, 51, 377-389, 1999

esso, si ha la formazione di idruri che provocano un'espansione della struttura cristallina, accompagnata da microfratture che, propagandosi lentamente all'interno del bulk metallico, creano l'infragilimento della membrana. L'utilizzo di un altro metallo come l'argento permette di aumentare la stabilità meccanica della membrana in quanto provoca un aumento della solubilità dell'idrogeno e riduce la diffusione dello stesso nel metallo. Inoltre, la presenza dell'argento aumenta l'attività catalitica e la permeabilità all'idrogeno rispetto al palladio puro.

### ***2.3.1 Meccanismi di trasporto in membrane di leghe di Pd***

La permeazione dell'idrogeno attraverso le membrane di Pd e Pd e sue leghe anche quando supportate su materiali porosi, coinvolge diversi step in serie, che, elencati in ordine partendo dal lato della membrana in cui si ha la maggiore pressione parziale dell' $H_2$  verso l'altro, si distinguono in:

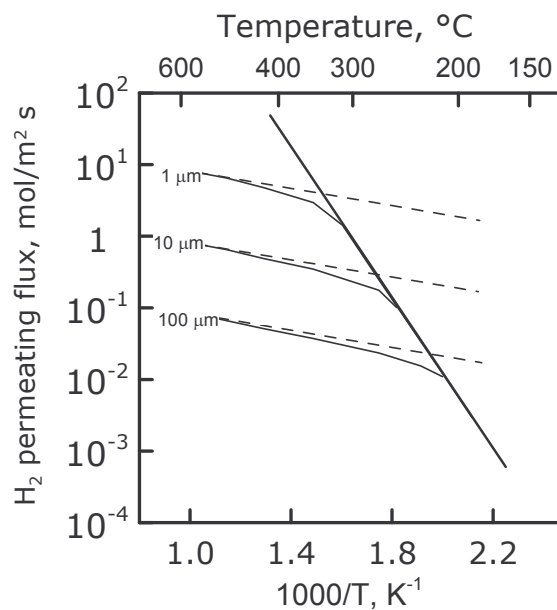
1. Trasferimento di massa dal bulk alla fase fluida adiacente all'interfaccia
2. Chemiadsorbimento dissociativo reversibile sulla superficie della membrana
3. Dissoluzione reversibile dell'idrogeno atomico nel reticolo metallico della membrana
4. Diffusione dell'idrogeno atomico nel metallo
5. Ricombinazione e desorbimento dell'idrogeno in forma molecolare
6. Trasferimento di massa dalla fase fluida adiacente all'interfaccia al bulk.

Ciascuno di questi stadi intermedi è caratterizzato da una velocità diretta e inversa e può diventare limitante in dipendenza della temperatura, pressione e composizione della miscela gassosa.

Per individuare lo stadio limitante della permeazione è usualmente utilizzato il grafico di Arrhenius del flusso di idrogeno permeante in funzione dell'inverso della temperatura (Figura 11).



Ward and Dao [17] hanno modellato la permeazione attraverso una membrana di Pd, considerando i singoli step precedentemente elencati e calcolando il flusso permeante in assenza di trasferimento esterno di massa, per tre differenti spessori di membrana. Ad alte temperature, il flusso decresce linearmente seguendo le linee tratteggiate calcolate nel caso in cui si ha controllo diffusivo.



**Figura 11** –Flusso permeante di H<sub>2</sub> in funzione dell'inverso della temperatura per una membrane di Pd auto-supportata. Flusso permeante (line continue spesse); flusso governato dal controllo diffusivo (line tratteggiate); flusso governato dai fenomeni superficiali (linea continua sottile). Pressione = 100 and 0 kPa lato retentato e lato permeato, rispettivamente.

La pendenza aumenta significativamente riducendo la temperatura, laddove i fenomeni superficiali (adsorbimento e desorbimento) diventano stadi controllanti del processo. In questo caso, la permeazione non dipende dallo spessore della membrana, mentre ne dipende la temperatura di transizione in cui lo stadio limitante della permeazione cambia.

17 Ward T. L., Dao T., Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes, *J. Membr. Sci.*, 153 (1999) 211-231

Le membrane a base di Pd sono generalmente utilizzate nel range di temperatura in cui prevale il controllo diffusivo.

Per descrivere matematicamente l'andamento del flusso permeante in queste condizioni è comunemente utilizzata la legge di Sievert (Eq. (4)) nella quale il flusso permeante di idrogeno è funzione lineare della permeabilità e della forza spingente, mentre è inversamente proporzionale allo spessore della membrana.

$$J_{H_2}^{Permeating} = \frac{\text{Permeability}_{H_2}}{\text{thickness}} \Delta \sqrt{P_{H_2}} \quad (4)$$

La forza spingente della legge di Sievert è data dalla differenza delle radici quadrate delle pressioni parziali dell' $H_2$  ai due lati della membrana (Eq. (2)).

$$\Delta \sqrt{P_{H_2}} = \Delta P_{H_2}^{Sievert} = \sqrt{P_{H_2}^{Feed Side}} - \sqrt{P_{H_2}^{Permeation Side}} \quad (5)$$

La permeabilità è in una proprietà del materiale Eq. (6) che dà una misura della sua capacità di lasciarsi permeare da una specie chimica ed è una funzione di Arrhenius della temperatura.

$$\text{Permeability} = \text{Permeability}_{H_2}^0 e^{-E/RT} \quad (6)$$

Generalmente, per caratterizzare le proprietà di permeazione di una membrana, si usa un'altra variabile definita *permeanza*. Essa dà informazioni relative alle proprietà di permeazione di una specifica membrana, già tenendo conto del suo spessore. Per calcolarla sperimentalmente è sufficiente conoscere il flusso permeante e la forza spingente (Eq. 4).

$$Permeance_{H_2} = \frac{Permeating\ Flux_{H_2}}{\Delta P_{H_2}^{Sievert}} \quad (7)$$

$$= Permeance_{H_2}^0 e^{-E/RT}$$

Anche la permeanza segue la legge di Arrhenius in funzione della temperatura e generalmente, assieme alla permeabilità sono costanti con la forza spingente. La relazione tra queste due variabili è riportata in Eq. (8)

$$Permeance_{H_2} = \frac{Permeability_{H_2}}{thickness} \quad (8)$$

### 2.3.2 Effetto inibitorio sul palladio e sue leghe

In presenza di impurità gassose, la superficie accessibile del palladio (e sue leghe) può essere ridotta dal chemiadsorbimento di tali specie, con conseguente riduzione della permeazione. Se l'avvelenamento è grave, l'adsorbimento dell'idrogeno diventa lo stadio limitante del processo e si ha deviazione dalla legge di Sievert. Tale fenomeno è stato studiato per CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> a differenti concentrazioni [18].

La presenza del CO causa un'inibizione della permeazione della membrana in tutto il range delle concentrazioni (0.2 - 9% vol) studiate da Chabot et al. [18]. Per i valori più alti di concentrazione (4.3% e 9%), l'avvelenamento avviene al di sotto dei 300 °C e cresce rapidamente al diminuire della temperatura, diventando praticamente totale a 150 °C. Per concentrazioni più basse (0.2%-2%), il calo del tasso di permeazione diventa considerevole solo a temperature inferiori ai 200 °C. L'effetto inibitorio si riduce notevolmente, per

---

[18] Chabot J., Montel J., Sannier J., "Catalyst study for the decontamination of glove-box atmospheres containing tritium at MPC levels", Fusion Technology 14 (1988) 933-938

qualunque valore di concentrazione, se si lavora a temperature al di sopra dei 375 °C. Recentemente Barbieri et al. [19] hanno proposto un'equazione che tiene conto dell'inibizione del CO in funzione della pressione parziale del CO stesso.

Prove di rigenerazione hanno mostrato che l'avvelenamento provocato dalla CO non è permanente: si riesce a riportare la membrana alle condizioni iniziali di funzionamento mediante riscaldamento sotto vuoto a temperature più alte di 250 °C. L'avvelenamento dovuto al metano e al biossido di carbonio, separatamente o in miscele, è molto meno importante di quello prodotto dal CO e si osserva solo a temperature inferiori a 150 °C.

## **2.4 Membrane porose**

Numerosi sono i materiali inorganici utilizzati come membrane porose, tra gli altri: titanio, silice, zeolite, metalli amorfi e loro leghe, etc. Nel caso di MR, le membrane porose sono essenzialmente costituite da ceramiche composite, allumina, vetro e zeoliti. Tra tutte, le membrane di ceramica offrono la più alta resistenza alla temperatura, rendendo possibili operazioni a temperature maggiori anche di 1000 °C. Nella scelta della tipologia di membrana, lì dove risulta possibile utilizzare indifferentemente un tipo o l'altro (ad esempio nelle operazioni di separazione o nei reattori a membrana), il rapporto costo/prestazioni risulta essere il parametro di valutazione più importante. A seconda del tipo di materiale e della tecnica utilizzati per la preparazione, le proprietà delle membrane ceramiche possono essere notevolmente diverse sia in termini di flussi permeanti che di selettività nei confronti di una particolare specie gassosa. Nel caso degli impianti integrati per la produzione di idrogeno, i reattori a membrana di silice risultano una buona soluzione per gli stadi di reforming e di water gas shift [20], mentre le membrane zeolitiche risultano

---

[19] Barbieri G., Scura F., Lentini F., De Luca G., Drioli E., "A novel model equation for the permeation of hydrogen in mixture with carbon monoxide through Pd-Ag membranes", Separation and purification technology, 2007 (submitted).

[20] Brunetti A., Barbieri, G., Drioli, E., Granato T., Lee K.- H., "A porous stainless steel supported silica membrane for water gas shift reaction", Chemical Engineering Science 62 (2007) 5621– 5626

eccellenti per lo stadio di CO clean up [21]. Le membrane ceramiche, tuttavia, presentano una limitazione dovuta alla loro struttura. La tecnologia per realizzare una geometria di membrana di tipo a fibre cave, con elevata densità di impaccamento (area superficiale/unità di volume) e, quindi, con relativa riduzione dei costi, sono in stato di continuo sviluppo e perfezionamento.

### 2.4.1 Meccanismi di trasporto in membrane porose

Il flusso  $J_i$  di un componente  $i$  attraverso la membrana è dato dal prodotto tra la permeanza della specie stessa attraverso la membrana ed il gradiente della forza spingente.

Il flusso, inteso come trasporto di materia di un componente  $i$ -esimo da un lato all'altro della membrana, è espresso dalla relazione:

$$J_i = \text{Permeance} \Delta P_i \quad (9)$$

Il flusso di ciascun componente è influenzato dai vari meccanismi di trasporto e, di conseguenza, ciò si riflette sulla capacità separativa della membrana. La selettività di una membrana porosa è caratterizzata dal cosiddetto fattore di separazione  $\alpha_{ij}$  che rappresenta una misura della capacità della membrana nel lasciarsi attraversare selettivamente da due componenti. Il fattore di separazione è maggiore dell'unità, quando la frazione molare del componente  $i$  risulta aumentata rispetto al componente  $j$  sul lato permeato della membrana. Esso è definito dalla relazione:

$$\alpha_{ij} = \frac{F_{iy}/F_{ix}}{F_{jy}/F_{jx}} \Leftrightarrow \alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (10)$$

in cui:

$y$  ed  $x$  = frazioni molari, rispettivamente, nel permeato e nell'alimentazione,

$i$  e  $j$  = componenti della miscela,

---

[21] Bernardo P., Algieri C., Barbieri G., Drioli E., "Catalytic (Pt-Y) membranes for the purification of H<sub>2</sub>-rich streams" *Catalysis Today*, 2006, 118(1-2), 90-97

$F$  = la portata molare.

I meccanismi di trasporto nelle membrane porose sono schematicamente rappresentati [22] (nel verso delle selettività crescenti) in Figura 12.

La varietà di questi meccanismi, che possono anche coesistere (in dipendenza della dimensione dei pori, tortuosità, temperatura, pressione e natura della membrana e delle molecole che la permeano), rende in prima analisi questo tipo di membrane molto più versatili di quelle dense, principalmente perché sono capaci di farsi permeare da un maggior numero di composti. I possibili meccanismi di permeazione che si verificano nelle membrane porose sono:

- (a) flusso viscoso (non selettivo per i gas)
- (b) flusso di Knudsen
- (c) diffusione superficiale
- (d) diffusione multistrato
- (e) condensazione capillare
- (f) setaccio molecolare

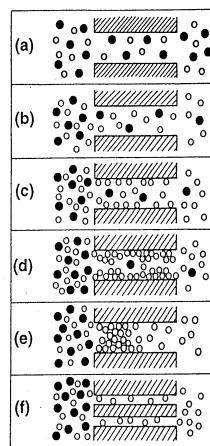


Figura 12- Meccanismi di trasporto in membrane porose

Tuttavia, la permeazione attraverso le membrane porose, il più delle volte è data combinazione di più meccanismi. Una descrizione maggiormente approfondita dei singoli meccanismi di trasporto è disponibile nella review su reattori catalitici a membrana di Violante e Drioli [22].

---

[22] V. Violante, E. Drioli, Reattori catalitici a membrana, 1994, ENEA – Dipartimento Energia, Settore Fusione Termonucleare Controllata

## 2.5 Indici di prestazione per il dimensionamento di un MR

### 2.5.1 Variabili indipendenti

Le prestazioni di un reattore tradizionale sono generalmente dipendenti dalle seguenti variabili operative:

- ✓ Temperatura
- ✓ Pressione di reazione
- ✓ Composizione di alimentazione
- ✓ Rapporto portata/massa di catalizzatore

La performance di un MR è gestita dalle stesse variabili operative, più altre relative alla fase permeato:

- ✓ Temperatura lato permeato
- ✓ Pressione lato permeato
- ✓ Portata di sweep

Tuttavia, il peso che ognuna di queste variabili esercita sul processo è diverso per i due tipi di reattore. In particolare, mentre l'effetto che la temperatura esercita sul sistema resta pressoché inalterato sia che si operi con un TR che con un MR, l'effetto della pressione di reazione è notevolmente diverso per i due tipi di reattori. Il reattore a membrana è, infatti, un “*pressure driver system*”, ovvero un sistema in cui la pressione guida l'intera performance gestendo il trasporto attraverso la membrana. Il flusso permeativo di un prodotto di reazione attraverso la membrana è guidato, infatti, dalla differenza delle pressioni parziali della singola specie ai due lati della membrana. Per creare questa forza spingente esistono essenzialmente tre strade [23]:

- ✓ Uso di un gas di sweep inerte, alimentato nel lato permeato, che riduce la pressione parziale della specie permeante

---

[23] Dittmeyer R., Höllein V., Daub K., “Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 173 (2001) 135–184

- ✓ Aumento della pressione di alimentazione
- ✓ Riduzione della pressione lato permeato attraverso una pompa d a vuoto.

L'uso di gas di sweep presenta i maggiori svantaggi in quanto la corrente di gas inerte, oltre a richiedere volumi di impianto maggiori, diluisce molto l'idrogeno permeato, il quale per essere utilizzato, richiede ulteriori carichi di separazione senza i quali può essere utilizzato solo come gas di fuel a ridotto potere calorifico.

Un ruolo fondamentale è invece proprio da assegnare alla pressione di alimentazione, come forza promotrice della permeazione. Essa, infatti, permette non solo di ottenere correnti di permeato completamente pure in idrogeno (nel caso dei reattori a membrana di Pd-Ag), ma anche di lavorare con impianti di dimensioni inferiori a quelli che prevedono l'uso di sweep. Inoltre, la corrente di retentato in uscita dal MR risulta compressa e concentrata nelle altre specie, quindi facilmente recuperabile per altri scopi. Nei TR la pressione di reazione esplica un effetto positivo o meno, a seconda del tipo di reazione che si va a condurre. La pressione, infatti, favorisce le reazioni che avvengono con riduzione del numero di moli, ma sfavorisce quelle reazioni che si sviluppano con un loro aumento, risultando ininfluente per le reazioni che non cambiano numero di moli. Reazioni quali la Water gas Shift è quelle di deidrogenazione risultano quindi inalterate o, addirittura, sfavorite da un aumento di pressione di reazione. In un MR, accanto a questo tipo di influenza, è da considerarsi anche l'effetto promotore che la pressione di reazione esercita sulla permeazione attraverso la membrana. L'allontanamento di un prodotto dall'ambiente di reazione ha come conseguenza lo spostamento dell'equilibrio di reazione verso la formazione di ulteriore prodotto, implicando quindi maggiori conversioni. L'effetto positivo sulla permeazione fa sì che in un MR, anche tenendo conto del tipo di membrana presente, siano favorite anche quelle reazioni che si sviluppano con aumento del numero di moli.

Lavorare quindi ad alte pressioni, in particolare nel caso di utilizzo di membrane di Pd-Ag, consente di ottenere:

- ✓ Aumento della conversione
- ✓ Aumento del recupero di (e.g. H<sub>2</sub>) lato permeato
- ✓ Corrente di retentato già compressa e concentrata nelle altre specie (e.g. CO<sub>2</sub>)



- ✓ Riduzione dei volumi di impianto
- ✓ Eliminazione di ulteriori carichi di purificazione per la corrente di permeato.

### 2.5.2 Variabili dipendenti

Per analizzare le prestazioni di un MR per la produzione di idrogeno, le variabili su cui occorre porre la maggior attenzione sono:

- ✓ Conversione
- ✓ Recupero di idrogeno (Recovery Index)
- ✓ Purezza del permeato
- ✓ Conversion Index (*CI*)
- ✓ Volume Index (*VI*)

La conversione di un TR e di un MR, che in questo lavoro di tesi saranno riferite alla reazione di WGS, sono calcolate come indicato nell'Eq. (11), includendo il CO e la CO<sub>2</sub> presenti nelle correnti in uscita. Sperimentalmente, la conversione è calcolata facendo una media tra il limite inferiore di conversione espresso come la resa in termini di CO<sub>2</sub> ed il limite superiore definito rispetto al CO consumato. La differenza costituisce il bilancio sul carbonio.

$$CO \text{ Conversion} = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{F_{CO_2}^{OUT}}{F_{CO}^{Feed}} \right) + \left( 1 - \frac{F_{CO}^{OUT}}{F_{CO}^{Feed}} \right) \right], \quad [-] \quad (11)$$

Mentre in un TR esiste una sola corrente di uscita contenente tutte le specie coinvolte nella reazione, nel reattore a membrana esiste la corrente di permeato, ricca in idrogeno e la corrente di retentato contenente il resto dei gas, tra cui l'idrogeno non permeato, tutti o parte (a seconda del tipo di membrana) dei reagenti non convertiti e degli altri prodotti.

Il calcolo della conversione per l'MR diventa quello riportato in Eq. (12):

$$CO \text{ Conversion} = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{F_{CO_2}^{Retentato} + F_{CO_2}^{Permeato}}{F_{CO}^{Feed}} \right) + \left( 1 - \frac{F_{CO}^{Retentato} + F_{CO}^{Permeato}}{F_{CO}^{Feed}} \right) \right], [-] \quad (12)$$

Un'altra variabile di fondamentale interesse è il Recovery Index (Eq. (13)). Stimato all'uscita del reattore rappresenta il rapporto tra la quantità di idrogeno permeato rispetto a quello totalmente presente nel MR, sia nel retentato che nel permeato. Esso dà un'indicazione della capacità estrattiva del sistema MR, indicando la quantità di idrogeno che è permeato attraverso la membrana rispetto a quello prodotto per reazione e/o alimentato.

$$H_2 \text{ Recovery Index} = RI_{H_2} = \frac{F_{H_2}^{Permeate}}{F_{H_2}^{Permeate} + F_{H_2}^{Retentate}} \quad (13)$$

In ultimo, a seconda del tipo di membrana che si utilizza il permeato può essere completamente puro in idrogeno (nel caso delle membrane di Pd-Ag) o può presentare percentuali più o meno rilevanti di altre specie (i.e. membrane porose). La purezza è quindi calcolata come il rapporto tra la portata di H<sub>2</sub> presente nel permeato rispetto alla portata totale di permeato stesso (Eq.(14)).

$$H_2 \text{ Purity} = \frac{F_{H_2}^{Permeate}}{F^{Permeate}}, [\%] \quad (14)$$

### 2.5.3 Numeri adimensionali – Il numero di Damköhler

Nella progettazione di un generico reattore è di fondamentale importanza l'analisi delle variabili operative per un opportuno dimensionamento del processo. I numeri adimensionali risultano in tal senso un valido supporto, in quanto in maniera immediata e relativamente semplice danno indicazione sulla direzione progettuale da intraprendere.

In accordo con l'approccio già proposto di Mohan and Govind [24] and Yogeshwar *et al.* [25], la performance del MR può essere descritta in termini di numero di Damköhler ( $Da$ ):

$$Da = \frac{r_{CO}|_{z=0} \cdot V_{\text{Reaction}}}{F_{CO}^{\text{Feed}}} = \frac{\text{Tempo caratteristico di flusso}}{\text{Tempo caratteristico di reazione}} \quad (15)$$

Questo numero adimensionale, calcolato all'ingresso del reattore, rappresenta il rapporto tra la massima velocità di reazione e la velocità spaziale, ovvero il rapporto tra i tempi caratteristici di flusso e di reazione, calcolati a  $z=0$ .

Il numero di Damköhler ha la stessa definizione per il TR e per l'MR. Infatti, i termini presenti nella sua definizione non si differenziano in nessuna forma per i due tipi di reattore in quanto non tengono conto in alcun modo della permeazione dell' $H_2$  che caratterizza l'MR ed è responsabile dell'incremento di conversione. L'identificazione di questo numero adimensionale permette la valutazione dello stadio limitante il processo, così da individuare gli opportuni cambiamenti da apportare per il miglioramento delle prestazioni globali del reattore. L'individuazione dei criteri per la valutazione del valore ottimale di  $Da$  è la stessa sia per l'MR che per il TR.

Per  $Da$  tendente a zero la reazione rappresenta lo stadio limitante. Quest'ultimo è rappresentato dal tempo di riempimento quando  $Da$  tende ad infinito. Un valore unitario di  $Da$  indica che i due tempi caratteristici sono comparabili e quindi che il reattore è ben

---

[24] Mohan K., Govind R., "Analysis of a Cocurrent Membrane Reactor," *AIChE J.*, 32, (1986), 2083-2088

[25] Yogeshwar V., Gokhale V., Noble R. D., Falconer J. F., "Effect of Reactant Loss and Membrane Selectivity on a Dehydrogenation Reaction in a Membrane-Enclosed Catalytic Reactor," *J. Membr. Sci.*, 103, (1995), 235-241.

progettato in quanto tutto il volume di catalizzatore è utilizzato per la reazione. Nel caso della progettazione di un MR, è opportuno considerare un valore di  $Da$  leggermente inferiore all'unità, in virtù della permeazione dell'idrogeno che aumenta il tempo di residenza dei reagenti, riducendo la velocità di flusso.

### 2.5.4 Equilibrio di un MR

La conversione di un TR dipende da una serie di fattori tra cui le variabili termodinamiche (temperatura e pressione), le variabili operative (condizioni di alimentazione, quantità di catalizzatore, coefficienti di scambio termico etc.).

$$\text{Nonequilibrium conversion of a TR} = f(K_p, T^{\text{Reaction}}, P^{\text{Reaction}}, F^{\text{Feed}}, Y_i^{\text{Feed}}, W^{\text{Catalyst}}, U^{\text{Overall}}) \quad (16)$$

Per una reazione chimica, in un TR, il limite superiore della conversione è dettato dalla termodinamica e la conversione di equilibrio (**TR equilibrium conversion (TREC)**) dipende esclusivamente dalle variabili termodinamiche quali temperatura, pressione, concentrazione iniziale delle specie.

$$\begin{aligned} \text{TREC} &= \text{TR Equilibrium Conversion} \\ &= f(K_p, T^{\text{Reaction}}, P^{\text{Reaction}}, Y_i^{\text{Feed}}) \end{aligned} \quad (17)$$

La conversione di un MR dipende invece oltre che dalle variabili definite per il TR anche da altre correlate al permeato e quindi dalle proprietà della membrana (Eq. (18)). [26]

$$\begin{aligned} \text{Nonequilibrium conversion of an MR} &= \\ &= f(K_p, T^{\text{Reaction}}, P^{\text{Reaction}}, F^{\text{Feed}}, Y_i^{\text{Feed}}, W^{\text{Catalyst}}, T^{\text{Permeation}}, P^{\text{Permeation}}, F^{\text{Sweep}}, Y_i^{\text{Sweep}}, U^{\text{Overall}}) \end{aligned} \quad (18)$$

---

[26] Marigliano G., Barbieri G., Drioli E., Equilibrium conversion for a Pd-alloy membrane reactor. Dependence on the temperature and pressure, Chemical Engineering and Processing, 42, 3, 2003, 231 - 236

Per un MR, la conversione termodinamica di equilibrio, oltre a dipendere dalle variabili termodinamiche elencate per il TR, prevede un altro vincolo, ovvero il raggiungimento di un equilibrio permeativo (Eq. (19)) che si realizza quando si ha eguaglianza delle pressioni parziali del gas ai due lati della membrana.

$$J_i^{\text{Permeating}} = 0 \Leftrightarrow f(P_i^{\text{Reaction}}, P_i^{\text{Permeation}}) = 0 \Leftrightarrow P_i^{\text{Reaction}} = P_i^{\text{Permeation}} \quad (19)$$

∀ specie i permeabile attraverso la membrana

Di conseguenza, l' equilibrio di un MR [27] (**MR equilibrium conversion (MREC)**) è funzione delle variabili termodinamiche e delle composizioni iniziali sui due lati della membrana.

$$\begin{aligned} \text{MREC} &= \text{MR Equilibrium Conversion} \\ &= f(K_p, T^{\text{Reaction}}, P^{\text{Reaction}}, Y_i^{\text{Feed}}, T^{\text{Permeation}}, P^{\text{Permeation}}, F^{\text{Feed}} / F^{\text{Sweep}}, Y_i^{\text{Sweep}}) \end{aligned} \quad (20)$$

Esso dipende inoltre dalla presenza dello sweep nel lato permeato del MR in quanto la sua portata condiziona il raggiungimento dell'equilibrio permeativo. Generalmente, esso è quantificato in termini di fattore di sweep, dato dal rapporto tra la portata di sweep e la portata di alimentazione del reagente di riferimento (Eq.(21)):

$$I = \text{Sweep Factor} = \frac{F^{\text{Sweep}}}{F_{\text{Reference Component}}^{\text{Feed}}} \quad (21)$$

In letteratura [26] sono stati calcolati i valori di conversione equilibrio di un TR ed un MR per la reazione di Methane Steam Reforming (MSR) e per la reazione di Water Gas Shift

---

[27] Barbieri G., Scura F., Drioli E., “Equilibrium of a Pd-alloy membrane reactor”, Desalination, 200, 1-3 (2006) 679-680

(WGS), in funzione della pressione di alimentazione e del fattore di sweep. Per quanto riguarda la reazione di MSR (Figura 13), il MREC è una funzione crescente della temperatura così come il TREC. Esso aumenta all'aumentare del valore di  $I$  e la differenza tra le curve a diverso  $I$  e rispetto al TREC risulta maggiore alle alte temperature. Ciò è dovuto al fatto che sia la termodinamica che la permeazione ne risultano favorite e quindi la conversione del metano e di conseguenza la forza spingente dell' $H_2$  aumentano notevolmente. Inoltre, il Methane steam reforming è una reazione caratterizzata da un aumento del numero di moli e quindi non è favorita dalla pressione da un punto di vista prettamente termodinamico.

Infatti, in Figura 13 si osserva come la conversione di equilibrio per il TR espressa in funzione della temperatura diminuisca all'aumentare della pressione di alimentazione. La situazione è invece completamente diversa per l'MR, in cui la conversione cresce con la pressione di alimentazione, a parità di sweep factor. Lo stesso effetto positivo è mostrato per la reazione di WGS (Figura 14), caratterizzata da nessuna variazione nel numero di moli. In questo caso, il TREC non è influenzato dalla variazione di pressione, mentre il MREC cresce all'aumentare di essa.

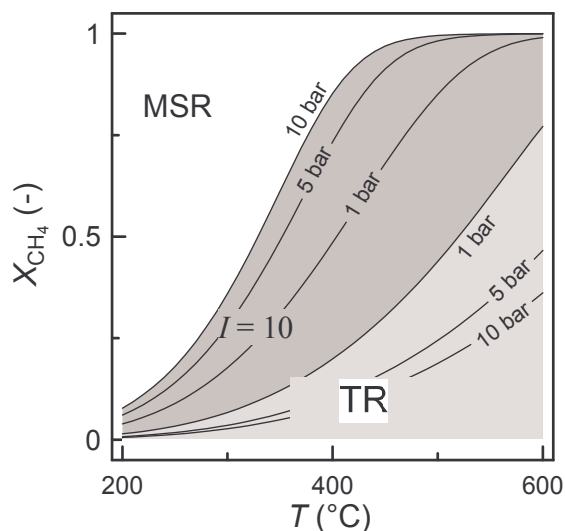


Figura 13 – Reazione di MSR Conversione di equilibrio del  $CH_4$  per TR ed MR. [26]

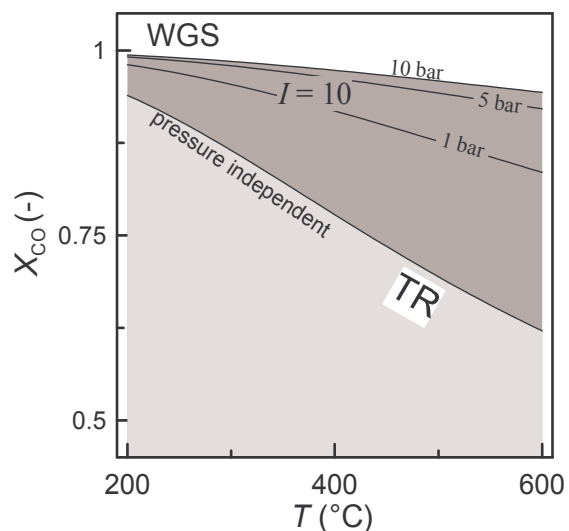


Figura 14 – Reazione di WGS. Conversione di equilibrio del CO per TR ed MR. [26]

## **2.6 Nuovi indici per la reazione di WGS in reattori a membrana**

Tra i vari vantaggi connessi all'uso dei reattori a membrana rispetto ai processi convenzionali attualmente in uso [28], la possibilità di ottenere conversioni di prodotto maggiori e quindi un migliore sfruttamento delle materie prime, la riduzione dei volumi di impianto e, di conseguenza, la minore quantità di catalizzatore richiesto, i minori carichi di separazione sono certamente i più importanti. Tutto ciò si muove nella logica della "Process Intensification Strategy", una nuova filosofia progettuale strettamente correlata al concetto di sostenibilità, che propone la necessità di individuare cicli di processo innovativi in grado di assicurare maggiori capacità produttive, migliore sfruttamento delle risorse, ridotti consumi energetici, riducendo allo stesso tempo i volumi di impianto e la produzione di rifiuti [29, 30, 31, 32].

Per comparare i processi convenzionali con i processi innovativi, ed in particolare con i processi a membrana, si pone la necessità di elaborare una nuova metrica di processo, cioè nuovi indici che tengano conto dei nuovi parametri di processo introdotti dalla strategia della Process Intensification, ovvero della dimensione, della flessibilità, della modularità dei nuovi impianti [33], [34]. Questi indici non si sostituiscono a quelli già esistenti, che si riferiscono ad altri aspetti degli impianti di produzione, tuttavia, nella valutazione finale

---

[28] Dautzenberg F., M., Mukherjee, "Process intensification using multifunctional reactors", *Chemical Engineering Science*, 56, (2001), 251-267

[29] Stankiewicz A., Moulijn J. A., "Process intensification: Transforming chemical engineering", *Chem. Eng. Prog.* 2000, 96 (1), 22-23.

[30] Stankiewicz, A.; Moulijn, J. A., "Process intensification", *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41 (8), 1920-1924.

[31] Charpentier J. C., "Process intensification, a path to the future", *Ing. Quim. (Madrid)* 2006, 38 (434), 16-24.

[32] Charpentier J. C., "Process intensification by miniaturization", *Chem. Eng. Technol.* 2005, 28 (3), 255-258.

[33] Barbieri G., Brunetti A., Granato T., Bernardo P., Drioli E., "Engineering Evaluations of a Catalytic Membrane Reactor for the Water Gas Shift Reaction", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, (2005), 7676-7683.

[34] Criscuoli A., Drioli E., "New metrics for evaluating the performance of membrane operations in the logic of process intensification", *Ind. Chem. Eng. Res.*; (2006)

della performance del processo la nuova metrica assume un ruolo di fondamentale importanza nella fase progettuale.

Nel presente lavoro di tesi saranno definiti due nuovi indici per i reattori a membrana, utili per dare un'immediata ed utile indicazione dell'eventuale vantaggio legato all'uso del MR per un dato processo, rispetto al processo tradizionale. Questi indici sono:

- ✓ *Volume Index (VI)*, definito come il rapporto tra il volume di reazione richiesto in un MR e quello di un TR per raggiungere un dato valore di conversione, a fissate condizioni operative.
- ✓ *Conversion Index (CI)*, definito come il rapporto tra la conversione ottenuta in un MR e quella di un TR, a parità di volume di reazione.

### 2.6.1 Volume Index

Il Volume Index (*VI*) (Eq. (22)) rappresenta un parametro di rilevante importanza nella progettazione di nuovi impianti. Le nuove logiche progettuali prevedono, infatti, che le nuove apparecchiature industriali dovranno essere caratterizzati da dimensioni ridotte e alte produttività: il VI è un indicatore della modularità del reattore a membrana rispetto al reattore tradizionale per ottenere un fissato valore di conversione finale.

$$\text{Volume Index} = VI = \frac{V_{\text{Reaction}}^{\text{MR}}}{V_{\text{Reaction}}^{\text{TR}}} \Bigg|_{\text{Set CO Conversion}} \quad (22)$$

Il suo valore è compreso tra 0 e 1. Un basso VI indica che il volume di reazione richiesto da un MR, a fissate condizioni operative, per ottenere un dato valore di conversione è inferiore a quello necessario ad un TR nelle stesse condizioni, di conseguenza la quantità di catalizzatore del MR è significativamente ridotta.

Considerando come “case study” la reazione di Water Gas Shift condotta in un reattore dotato di una membrana di Pd-Ag in regime di medio-bassa temperatura, si è potuto



analizzare la dipendenza del *VI* dalle variabili operative di maggior interesse quali pressione e temperatura di reazione. I calcoli sono stati effettuati attraverso l'ausilio di un modello matematico monodimensionale, che sarà descritto dettagliatamente nel prossimo capitolo.

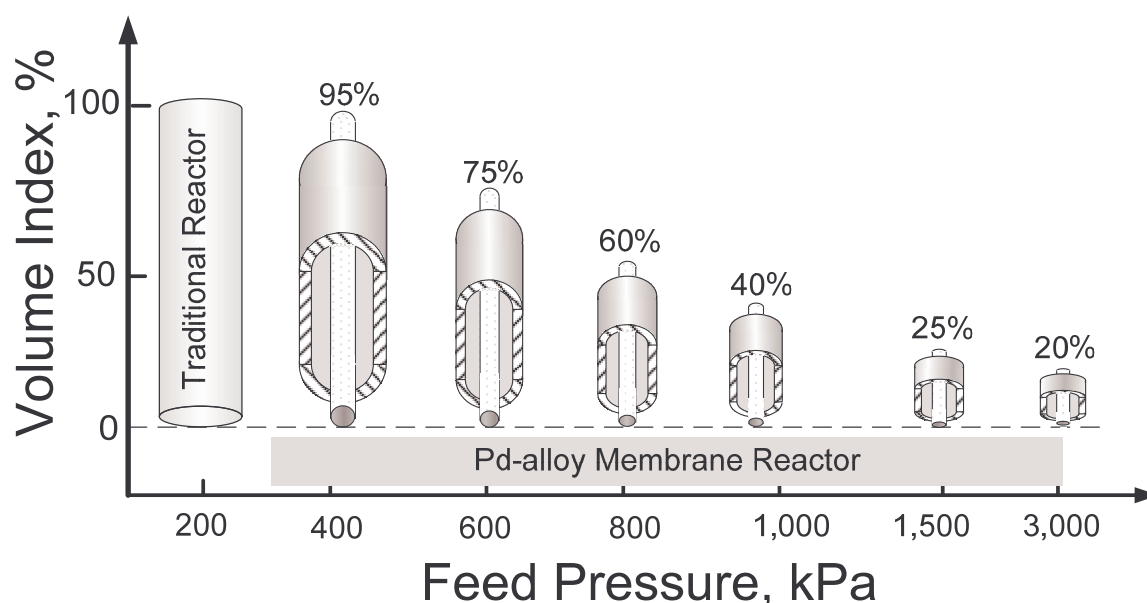


Figura 15 – Volume Index in funzione della pressione di alimentazione. Alimentazione costituita solo da reagenti. Temperatura di alimentazione=280°C. Conversione: 90% del TREC.

Relativamente alla reazione di WGS, nelle condizioni operative indicate in Figura 15, il *VI* mostra un andamento decrescente con la pressione. Mentre in un TR la pressione di reazione è ininfluente sulla resa del processo, in un MR, favorendo la permeazione dell'idrogeno, spinge la reazione verso conversioni maggiori. Ciò implica che, per raggiungere un dato valore di conversione, ad una maggiore pressione corrisponde una minore quantità di catalizzatore richiesto. Alimentando i soli reagenti, per raggiungere il 90% della conversione di equilibrio del reattore tradizionale, a 600 kPa il volume di reazione del MR è il 75% di quello del TR e si riduce al 25% a 1,500 kPa. Attraverso l'uso del MR dotato di membrana di Pd-Ag la quantità di catalizzatore si riduce ad  $\frac{1}{4}$  di quella richiesta in un reattore convenzionale: ciò si traduce in minori dimensioni delle

apparecchiature ed, allo stesso tempo, minori costi di impianto. Quando al reattore è alimentata una miscela di syngas contenente anche idrogeno (50% $H_2$ ; 10% $CO_2$ ; 20% $CO$ ; 20% $H_2O$ ), tipica alimentazione di un reattore di WGS a livello industriale, il VI è ulteriormente ridotto (Figura 16), a causa del basso valore di conversione di equilibrio del TR che non supera il 15%. Il volume di catalizzatore passa dal 40% a 500 kPa al 10% a 1,500 kPa rispetto a quello di un TR, per ottenere il 90% del TREC.

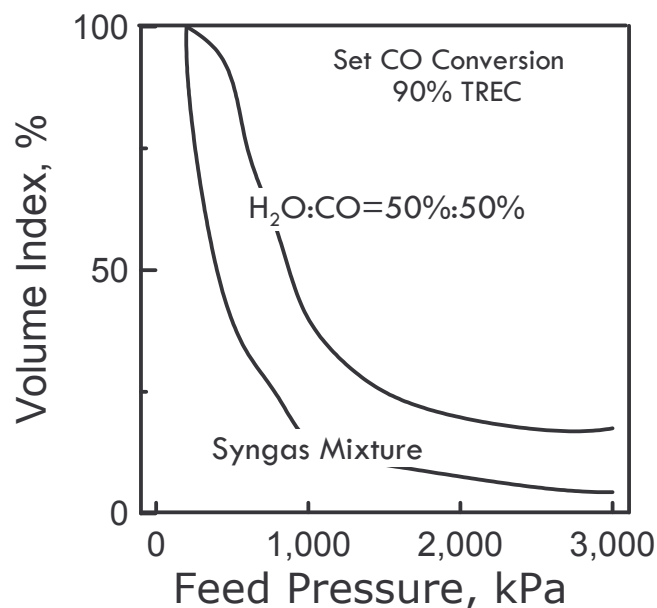


Figura 16 –Volume Index in funzione della pressione di alimentazione per due differenti tipi di alimentazione. Temperatura di alimentazione=280°C.

La WGS è una reazione esotermica, per cui la conversione risulta sfavorita dalla temperatura. Tuttavia, in un MR poiché la permeazione è favorita dall'aumento di temperatura, ciò si traduce nella possibilità di ottenere più alte conversioni ad alte temperature. In Figura 17 si riporta il VI in funzione della temperatura di alimentazione, ad una fissata pressione di 1,000 kPa. Per entrambe le alimentazioni considerate, si osserva una riduzione del VI al crescere della temperatura attribuibile appunto al positivo effetto che la temperatura esercita sulla permeazione, per cui per un fissato valore di conversione la quantità di catalizzatore richiesta si riduce notevolmente al crescere di T. Questo effetto è maggiormente marcato nel caso in cui sia alimentata una miscela di syngas.

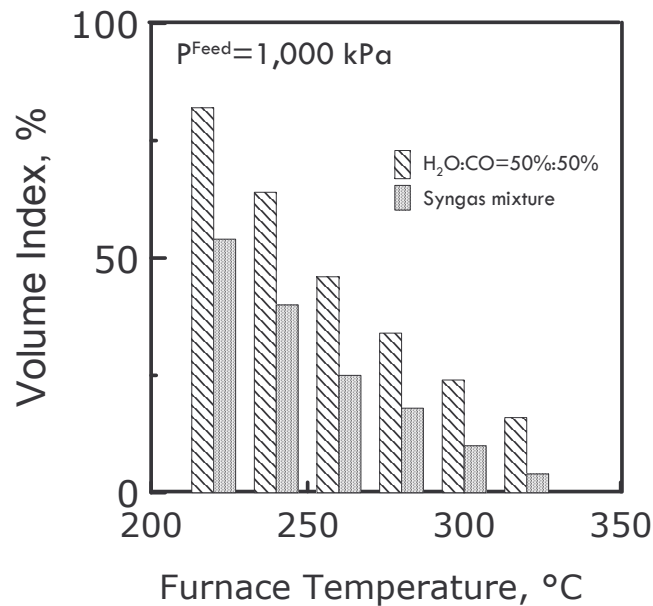


Figura 17 –Volume Index in funzione della temperatura per due differenti tipi di alimentazione. Pressione alimentazione=1,000 kPa.

### 2.6.2 Conversion Index

Uno dei maggiori vantaggi del MR è la possibilità di raggiungere conversioni maggiori di quelle di un TR, nelle stesse condizioni operative, superando i limiti dell'equilibrio termodinamico del TR. Il Conversion Index ( $CI$ ) (Eq. (23)), confrontando i valori di conversione ottenuti rispettivamente in un MR e in un TR, nelle stesse condizioni operative, dà una valutazione del guadagno netto di conversione, quando si opera con lo stesso volume di reazione.

Un alto valore di  $CI$  implica un rilevante guadagno in termini di conversione ottenuta in un MR rispetto ad un TR, a parità di volume di reazione e ciò si traduce in un migliore sfruttamento delle materie prime e in minori sprechi. Come precedentemente illustrato il reattore a membrana è un cosiddetto “pressure driven system”. Come tale il  $CI$  risulta essere una funzione crescente della pressione (Figura 18). Infatti, alimentando la miscela di

syngas (50% $H_2$ ; 10% $CO_2$ ; 20% $CO$ ; 20% $H_2O$ ), il  $CI$  passa da 2 a 7, da 200 kPa a 1,500 kPa, rispettivamente.

$$\text{Conversion Index} = CI = \frac{(\text{Conversion})^{\text{MR}}}{(\text{Conversion})^{\text{TR}}}_{\text{Set Reaction Volume}} \quad (23)$$

Tuttavia, già a 500 kPa il  $CI$  è pari a 5: ciò significa che la conversione di  $CO$  ottenuta con l'MR è 5 volte quella ottenibile in un TR di eguale volume di reazione. Quando l'alimentazione è costituita dai soli reagenti, i valori di  $CI$  oscillano tra 1 e 1.5 a causa della già alta conversione ottenibile nel TR. Tuttavia,  $CI$  uguale a 1.5 indica approssimativamente il 95% di conversione, che implica non solo una corrente ricca/pura di idrogeno nel permeato, ma anche una corrente di retentato concentrata in  $CO_2$  e quindi facilmente recuperabile.

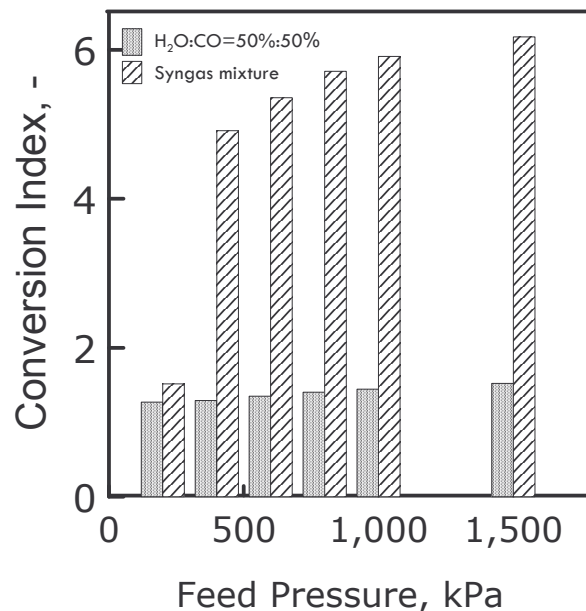


Figura 18– Conversion Index in funzione della pressione di alimentazione per due differenti tipi di alimentazione. Temperatura di alimentazione = 280°C.

In genere, per dare un dato immediato del vantaggio dell'uso di un MR rispetto ad un TR sebbene entrambi gli indici siano utili indicatori, tuttavia, da come si è potuto osservare

attraverso l'analisi del case study precedente, è più indicato l'uso dell'uno o dell'altro a seconda del particolare tipo di alimentazione considerata.

- Il Volume index è più adeguato quando si considerano alimentazioni costituite da soli reagenti;
- Il Conversion Index è indicato quando si hanno alimentazioni costituite da miscele di reagenti e prodotti.

### **2.6.3 Extraction Index**

Nell'analisi di un MR è importante inoltre quantificare la quantità di H<sub>2</sub> recuperato nel permeato rispetto a quello totalmente disponibile all'ingresso del MR. L'Extraction Index (EI) (Eq. (24)) è un nuovo indice definito come il rapporto tra l'H<sub>2</sub> permeato e quello globalmente contenuto in alimentazione, che è dato sia dall'H<sub>2</sub> direttamente alimentato, sia a quello massimo ottenibile per reazione.

$$\begin{aligned} \text{Extraction Index}_i = EI_{H_2} &= \frac{F_{H_2}^{\text{Permeate}}}{F_{H_2}^{\text{Available in the feed}}} \\ &= \frac{F_{H_2}^{\text{Permeate}}}{F_{H_2}^{\text{Feed}} + a \cdot F_{\text{Limiting reactant}}^{\text{Feed}}} \quad (24) \end{aligned}$$

$$a = \begin{cases} m & \text{per } m < 1 \\ 1 & \text{per } m \geq 1 \end{cases} \quad \{Per\ il\ WGS\}$$

*Capitolo II – Membrane e Reattori a membrana per la produzione e purificazione di idrogeno:  
caratteristiche e potenzialità*

Così come il recovery index,  $EI$  è definito dalle portate di ingresso e uscita del reattore e dà una diretta indicazione delle limitazioni che l'uso di un MR implica per il raggiungimento di una completa conversione.

*L'approccio indicato nel presente capitolo sarà utilizzato nei capitoli successivi per l'analisi delle prestazioni degli impianti integrati a membrana per la produzione di idrogeno puro, attraverso un'analisi modellistica e sperimentale, per lo studio ed il dimensionamento di due differenti soluzioni di impianto integrato a membrana per la produzione di idrogeno puro.*

***Capitolo III – Reazione di Water Gas Shift in  
reattori a membrana per la  
produzione/purificazione dell'idrogeno: Stato  
dell'arte***

### **3.1 Introduzione**

Negli ultimi anni, si è sviluppato un rinnovato interesse per la reazione di Water Gas Shift (WGS), a causa della sua potenziale applicazione in combinazione con le PEM fuel cell per la generazione di potenza elettrica. La tecnologia delle fuel cell, che rappresenta, a tutt'oggi, un processo interessante ed efficiente dal punto di vista energetico, si sta sviluppando rapidamente sia per quanto riguarda gli impianti di potenza che per le applicazioni nel campo dei trasporti. In questo settore, le fuel cell di tipo PEM (polymer electrolyte membrane), in virtù della loro modularità rispetto agli altri tipi di celle a combustibile, dovrebbero rimpiazzare i motori a combustione interna nelle automobili, nei camion, nei bus, etc., andando incontro alle stringenti limitazioni imposte per la regolamentazione delle emissioni di gas dannosi nell'atmosfera. Le PEMFC, infatti, convertono l'energia chimica del fuel ( $H_2$ ) direttamente in energia elettrica e termica, senza alcun tipo di fenomeno di combustione. L' $H_2$  reagisce elettrochimicamente con l'ossigeno producendo energia elettrica e avendo come soli prodotti calore e vapore acqueo. Inoltre, al contrario dei motori, l'efficienza termodinamica di una PEMFC non è limitata dal ciclo di Carnot e risulta, infatti, sempre maggiore di quella dei motori termici, attestandosi tra il 50-60% rispetto al 30-40% dei motori.

L' $H_2$  è principalmente prodotto dallo steam reforming di idrocarburi leggeri [35], dal dry reforming del gas naturale [36], dalla gasificazione di combustibili solidi e può essere prodotto in applicazioni stazionarie off-board (impianti di produzione localizzati vicino a impianti industriali, per poi essere erogato direttamente alle automobili), o on-board (alimentando le automobili con miscele di reformer e facendo avvenire le reazioni di produzione di  $H_2$  direttamente in situ). In generale, le miscele di syngas provenienti da reformer contengono  $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$  e tracce di  $N_2$ ,  $CH_4$  ed altri idrocarburi in percentuali trascurabili. Il CO presente in queste correnti oscilla dal 5 al 20% e la sua

---

[35] Sehested J., "Four challenges for nickel steam-reforming catalysts", *Catalysis Today*, 2006, 111, 103

[36] Hu Y. H., Ruckenstein E., "A Comparative Study of Copper-Promoted Water-Gas-Shift (WGS) Catalysts", *Advanced Catalysis*, 2004, 48, 297



concentrazione deve essere ridotta a meno di 10 ppm prima di alimentare la corrente ricca in H<sub>2</sub> alla PEMFC. Ciò a causa dell'effetto di avvelenamento che il monossido di carbonio esercita su gli elettrodi di Pt della PEMFC, riducendone l'efficienza.

## **3.2 La Water Gas Shift nei sistemi tradizionali**

La reazione di Water Gas Shift è generalmente utilizzata in vari schemi di processo per l'abbattimento del contenuto di CO.



La reazione di WGS è reversibile e mediamente esotermica. La conversione dei reagenti a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> è termodinamicamente favorita a basse temperature, ma queste condizioni sfavoriscono la cinetica di reazione. Vice versa, con alte temperature la resa termodinamica massima ottenibile si abbassa, ma cresce la velocità di reazione. Poiché la reazione si sviluppa senza variazione del numero di moli la pressione non influenza in alcun modo la conversione.

Le applicazioni classiche della reazione di shift su scala industriale dagli anni 60 in poi, includono la produzione di idrogeno per la sintesi dell'ammoniaca e idrogenazione di composti derivati dal petrolio. Le applicazioni più recenti sono relative alla produzione di combustibili adatti alle fuel cell, trattamento secondario della ossidazione parziale di CH<sub>4</sub> per la produzione di idrogeno e recupero di trizio dall'acqua dei reattori nucleari.

Nel processo di produzione di idrogeno, la WGS è generalmente condotta in due reattori in serie, il primo operante ad alta temperatura (320-450°C) ed il secondo a bassa temperatura (200-250°C) [37]. Il reattore di alta temperatura (HT) utilizza catalizzatori a base di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

---

[37] Temkin M.I., *Advanced Catalysis*, 1979, 28, 263

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mentre il reattore di bassa temperatura (LT) catalizzatori a base di  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [38] (Figura 19).

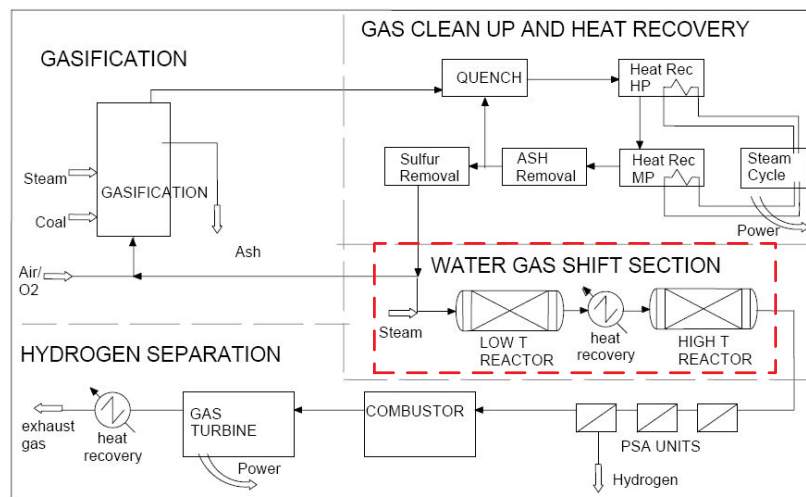


Figura 19 – Schema di impianto per la produzione di idrogeno da carbone.

Nelle ultime applicazioni si prevede anche l'uso di un terzo reattore di temperatura intermedia con catalizzatore a base di  $\text{Co}/\text{Mo}$ .

La reazione avviene in reattori a letto impaccato convenzionali, in Tabella 2 sono elencati le principali caratteristiche dei catalizzatori impiegati nel processo:

[38]Rhodes C., Huchings G.J., Ward A. M., “Water-gas shift reaction : finding the mechanistic boundary”, Catalysis Today, 1995, 23, 43.

Tabella 2 – Criteri di prestazione dei tre stadi di reazione

<i>Criteri di prestazione</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>Low-temperature WGS</i>	<i>High temperature WGS</i>	<i>Sour Gas Shift</i>
Forma del catalizzatore	-	pellets	pellets	pellets
Metallo attivo	-	Cu/Zn o Cu/Ce	Fe/Cr	Co/Mo
Tipo di reattore	-	Letto impaccato	Letto impaccato	Letto impaccato
Temperatura	°C	200-270	300-500	250-550
Pressione	Pa			
CO in alimentazione	%	basso	medio	alto
Residuo di CO	%	0.1-0.3	3.2-8	0.8-1.6
Rapporto molare di alimentazione	-	2.6	2.8	2.8
Tolleranza allo zolfo	ppm	<0.1	<100	alta
Tolleranza ai composti clorurati	-	bassa	moderata	moderata
Tolleranza all'acqua	-	Bassa	moderata	alta
Stabilità/durabilità	anni	3-5	5-7	2-7

### 3.2.1 Catalizzatori

#### Catalizzatori di bassa temperatura

Sin dagli anni '60 i catalizzatori commercialmente impiegati per la reazione di WGS a bassa temperatura sono stati i binari CuO-ZnO ed i ternari CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CuO-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Questi sono generalmente utilizzati in un intervallo di temperatura basso, (180-250 °C), o medio (220-350°C). In essi, l'ossido di zinco e/o l'ossido di cromo sono comunemente utilizzati come promotori e stabilizzanti strutturali, mentre l'ossido di allumina, sebbene non mostri alcuna attività catalitica nei confronti della reazione di WGS, è aggiunta per migliorare la dispersione del catalizzatore nel pellet. A tutt'oggi questo tipo di catalizzatore risulta quello maggiormente utilizzato nelle applicazioni industriali, sebbene siano numerosi i nuovi studi per lo sviluppo sia di nuove generazioni di catalizzatori, di stessa tipologia ma con differenti geometrie rispetto a quelle tradizionali a

pellet, sia di nuovi tipi di metalli con migliori proprietà catalitiche, di stabilità termica e meccanica, etc.. I catalizzatori a base di CuO/ZnO, infatti, sono piroforici [39, 40], ovvero a contatto con l'aria tendono a generare calore raggiungendo temperature elevate in breve tempo. Il controllo della temperatura diventa quindi una variabile essenziale durante la fase di attivazione in quanto la riduzione del catalizzatore è altamente esotermica. Essi, quindi, risultano poco versatili per le applicazioni on-board in quanto i cicli periodici di start up e shut down, oltre ad essere pericolosi per la pirofosforicità del catalizzatore, potrebbero portare ad una condensazione dell'acqua con conseguente disattivazione dello stesso, senza tenere conto del fatto che la presenza di eventuali tracce di zolfo e clorurati potrebbero disattivare il catalizzatore completamente. Ruettinger *et al.* [41] hanno sviluppato una nuova generazione di catalizzatori a base di Cu/Zn di tipo monolitico specifici per le applicazioni in fuel processor. Il catalizzatore proposto, infatti, mostra un'ottima stabilità verso le condizioni tipiche di un fuel processor, tra cui, in particolare, la condensazione dell'acqua durante le fasi di start up e di shot down. Al contrario dei catalizzatori tradizionalmente in uso, questo tipo di catalizzatori monolitici presentano ridotte proprietà piroforiche, seppur mantenendo inalterate le proprietà di attività catalitica e di stabilità termica ed incrementando la stabilità meccanica.

I sistemi basati su metalli preziosi (e.g. Au) sono risultati più adeguati per le applicazioni on-board [42, 43, 44]. Essi, infatti, sono attivi tra 250-330°C e stabili fino a 400°C. Hanno il vantaggio di poter essere depositati su monoliti ceramici o metallici consentendo così

---

[39] Kumar P., Idem R., "A comparative study of Copper-promoted Water Gas Shift (WGS) catalyst, Energy & Fuels, 2007, 21, 522-529

[40] T. Giroux, S. Hwang, Y. Liu, W. Ruettinger, L. Shore, "Methanol steam refroming for hydrogen production", Appl. Catal. B Environ. 55, 2005, 185.

[41] Ruettinger W., Illinich O., Farrauto R., J., "A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications, Journal of power sources, 118, (2003), 61-65

[42] Ko J. B., Bae C. M., Jung Y. S., Kim D. H., "Cu-ZrO<sub>2</sub> catalysts for water-gas-shift reaction at low temperatures", Catalysis Letters Vol. 105, Nos. 3-4, December 2005

[43] Fu Q., Weber A., Flytzani-Stephanopoulos M., "Nanostructured Au-CeO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature water-gas shift", Catalysis Letters Vol. 77, No. 1-3, 2001

[44] Iida H., Igarashi A. "Characterization of a Pt/TiO<sub>2</sub> (rutile) catalyst for water gas shift reaction at low-temperature", Applied Catalysis A: General 298 (2006) 152-160

una riduzione dei volumi di reazione e un incremento della resistenza meccanica [45, 46, 47].

Negli ultimi tempi, l'ossido di zinco, comunemente utilizzato come stabilizzante strutturale e promotore dell'attività catalitica, è stato affiancato da un altro metallo promotore quale il cerio [48]. Questo ha attirato l'attenzione in primo luogo per la sua elevata capacità di stoccaggio di ossigeno, oltre che per l'effetto di cooperazione che il cerio-metallo mostra nella formazione di siti altamente attivi [49, 50]. Tuttavia, il cerio non è usato da solo come catalizzatore ma combinato con altri ossidi o metalli. Ciò sia a causa della ridotta stabilità termica che esso mostra da solo, sia a causa del suo elevato costo che è maggiore rispetto a quello di tutti gli altri supporti. Hilarie *et al* [49] hanno studiato catalizzatori di cerio caricati con Pd, Ni, Fe e Co, concludendo che quelli Pd-cerio e Ni-cerio sono i più attivi. Sebbene a tutt'oggi siano allo studio altri tipi di supporti catalitici, quali il TiO<sub>2</sub> [51], tuttavia il cerio combinato con altri metalli, risulta attualmente essere il migliore catalizzatore per la reazione di WGS a bassa-media temperatura [52].

---

[45]Goerke O., Pfeifer P., Schubert K., „Water gas shift reaction and selective oxidation of. CO in microreactors“, Appl. Catal. A Gen., 263, 2004, 11.

[46]Farrauto R.J., “Introduction to solid polymer membrane fuel cells and reforming natural gas for production of hydrogen”, Appl. Catal. B. Environ. 56 (2005) 5.

[47]Tabakova T., Idakiev V., Andreeva D., Mitov I., “Influence of the microscopic properties of the support on the catalytic activity of Au/ZnO, Au/ZrO<sub>2</sub>, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for the WGS reaction”, Appl. Catal. A. Gen. 202, 2000, 91

[48] Li Y., Fu Q., Flytzany – Stephanopoulos M., “Low temperature water gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts”, Applied Catalysis B: Environmental 27 (2000) 179-191

[49] Hilaire S., Wang X., Luo T., Gorte R.J., Wagner J., “A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts” Applied Catalysis A: General 215 (2001) 271–278

[50]Zerva C., Philippopoulos C.J., “Ceria catalysts for water gas shift reaction: Influence of preparation method on their activity”, Applied Catalysis B: Environmental 67 (2006) 105–112

[51] Boccuzzi F., Chiorino A , Manzoli M., Andreeva D., Tabakova T., Ilieva L., Iadakiev V., “Gold, silver and copper catalysts supported on TiO<sub>2</sub> for pure hydrogen production”, Catalysis Today 75 (2002) 169–175

[52] Trimm D.L., “Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application”, Applied Catalysis A: General 296 (2005) 1–11

### Catalizzatori di medio- alta temperatura

In un processo tradizionale il gas uscente dal reformer ha una temperatura di circa 350-450°C e viene inviato direttamente al reattore di WGS di alta temperatura per ridurre la concentrazione del CO al 3-4% [53]. I catalizzatori di alta temperatura comunemente impiegati sono a base di ossidi di cromo e ferro [54]. Essi mostrano una notevole resistenza ai composti solforati, oltre che un lungo tempo di vita ed un basso costo, sebbene siano inattivi a temperature inferiori a 350°C. Si è sempre ritenuto che gli ossidi di ferro fossero quelli che esercitano la vera e propria attività catalitica, mentre gli ossidi di cromo servono essenzialmente come stabilizzanti strutturali [54]. Recenti studi hanno dimostrato che anche gli ossidi di cromo catalizzano la reazione ma in maniera meno significativa rispetto agli ossidi di ferro [52]. La fase catalitica reale dipende strettamente dalle condizioni operative e dalle percentuali dei vari ossidi di ferro presenti ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ) che vanno a condizionare il meccanismo di ossidazione/riduzione per la rigenerazione del catalizzatore. Se, infatti, al variare delle condizioni operative si forma ferro metallico, si sviluppa metanazione o disproporzionamento di CO, con conseguente disattivazione del catalizzatore. Allo stesso tempo è da evitare la condensazione dell'acqua che disattiva il cromo.

È stata recentemente studiata la possibilità di aumentare l'attività di catalizzatori a base di ossidi di ferro e cromo, osservando che piccole percentuali di metalli preziosi aumentano significativamente la velocità della reazione diretta, riducendo la reazione inversa [52]. Andreev *et al.* [55, 56] hanno studiato la possibilità di promuovere il Fe/Cr con l'aggiunta di CuO, CoO and ZnO, osservando che il CuO-doped ha la maggiore attività e che

---

[53]T. Giroux, S. Hwang, Y. Liu, W. Ruettinger, L. Shore, "Methanol steam reforming for hydrogen production", *Appl. Catal. B Environ.* 55, 2005, 185.

[54] M.V. Twigg, *Catalyst Handbook*, second ed., Wolfe Scientific Texts, London, 1989.

[55]A. Andreev, V. Idakiev, D. Mihajlova, D. Shopov, "Formation of highly active iron oxide catalysts", *Appl. Catal.* 22, 1986, 385.

[56]V. Idakiev, D. Mihajlova, B. Kanev, A. Andreev, *React. Kinet. Catal. Lett.* 33 (1987) 119.

L'attività catalitica del  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$  aumenta con l'aggiunta di alcuni promotori secondo quest'ordine:  $\text{Hg} > \text{Ag}; \text{Ba} > \text{Cu} > \text{Pb} >$  senza promotore.

Tuttavia, a causa delle restrizioni ambientali concernenti l'uso di componenti tossici nei processi industriali, si sta tendendo a sostituire il cromo altamente tossico con nuovi supporti più facilmente maneggiabili e meno tossici. L'ossido di torio, dopato con  $\text{CuO}$ , è risultato un ottimo sostituto del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nelle sue applicazioni con la magnetite [57]. In questo catalizzatore, il rame agisce da promotore, mentre il torio previene il sintering e la formazione di ferro metallico che può catalizzare reazioni indesiderate.

Liu *et al.* [58] hanno studiato la possibilità di sostituire il  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  come supporto stabilizzante altri tipi di ossidi tra cui  $\text{PbO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc., così da utilizzare il Cr libero sfruttandone solo l'attività catalitica. Studi compiuti negli ultimi anni hanno mostrato il Cerio come promettente promotore anche per la WGS di alta temperatura [59] in quanto, per la sua capacità di stoccare ossigeno, aumenta la riducibilità del metallo e inibisce il sintering. Il vanadio inoltre è risultato un promettente dopante per i catalizzatori di alta temperatura, in grado di prevenire la riduzione della magnetite ed il sintering durante i processi industriali, assicurando un lungo tempo di vita [60].

### Catalizzatori di media temperatura

Un altro materiale comunemente utilizzato fin dal 1970 come catalizzatore industriale resistente ai composti solforati è il catalizzatore a base di  $\text{CoO}/\text{MoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [61, 62].

---

[57] Costa J. L. R., Marchetti G. S., do Carmo Rangel M., "A thorium-doped catalyst for the high temperature shift reaction" *Catalysis Today* 77 (2002) 205–213

[58] Liu Q., Ma W., He R., Mu Z., "Reaction and characterization studies of an industrial Cr-free iron-based catalyst for high-temperature water gas shift reaction", *Catalysis Today* 106 (2005) 52–56

[59] Qi X.M., Flytzani-Stephanopoulos M., *Ind. Eng. Chem. Res.* 43,(2004) 3055.

[60] Lima Junior I., Millet J.-M. M., Aouine M., do Carmo Rangel Maria, "The role of vanadium on the properties of iron based catalysts for the water gas shift reaction", *Applied Catalysis A: General* 283 (2005) 91–98

[61] Segua M., A., Aldridge C.,L., US Patent 4.054,644, (1977)

Questo materiale possiede un'eccellente attività catalitica, accompagnata da un'ottima stabilità termica e chimica e una buona tolleranza all'avvelenamento da zolfo [63]. Inoltre, la più alta densità di questo catalizzatore rispetto a quelli commerciali a base di CuO-ZnO, permette di operare con minori volumi di letto catalitico. Esso è utilizzato in un intervallo di temperatura intermedio, e, a seconda delle percentuali dei suoi componenti e degli eventuali additivi, può coprire un intervallo di temperatura che oscilla tra i 250 ed i 500°C [61]. Tuttavia, a causa dell'elevato costo dei suoi componenti, l'uso di questo catalizzatore è molto limitato.

---

[62] Henkel H., J, Koch C., Kostka H., German Patent 2,643,916 (1978)

[63] Patt J., Moon D.-J., Phillips C., Thompson L., "Molybdenum carbide catalysts for water-gas shift", *Catalysis Letters* 65 (2000) 193–195



### 3.3 Cinetica

#### Bassa temperatura

Numerosi studi relativi all'individuazione della cinetica e dei meccanismi di reazione per la WGS a bassa temperatura sono presenti in letteratura e si dividono essenzialmente su due linee di interpretazione dei meccanismi cinetici: il primo di tipo "redox superficiale" o definito "rigenerativo" ed il secondo di tipo "Langmuir-Hinshelwood", ovvero definito "adsorbitivo". Il meccanismo di ossido-riduzione superficiale si basa sull'adsorbimento e la dissociazione dell'acqua sui siti della superficie catalitica per produrre idrogeno mentre ossida un sito [64, 65]. Nel meccanismo di tipo Langmuir-Hinshelwood CO e H<sub>2</sub>O si adsorbono sulla superficie del catalizzatore formando un intermedio che si concretizza poi in H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> desorbiti [66]. Da questi due meccanismi, sono state derivate una serie di espressioni per l'equazione cinetica. In particolare Campbell [67], assumendo che l'adsorbimento dell'acqua sia lo stadio limitante, ha elaborato la seguente equazione:

$$r_{CO} = k \frac{P_{H_2O}P_{CO} - P_{H_2}P_{CO_2}/K_p}{(1 + K_1P_{CO} + K_2P_{H_2O} + K_3P_{CO_2} + K_4P_{H_2})^2} \quad (25)$$

---

[64]Ovesen C.V., Clausen B.S., Hammershøj B.S., Steffensen G., Askgaard T., Chorkendorff Ib, Nørskov Jens Kehlet, Rasmussen, P.B., Stoltze Per., Taylor, P., "A microkinetic analysis of the water-gas shift reaction under industrial conditions", J. Catal. 158, 1996, 170–180

[65]Jakdetchai O., Nakajima T., "Mechanism of the water-gas shift reaction over Cu(110), Cu(111) and Cu(100) surfaces: an AM1-d study", J. Mol. Struct. (Theor.) 619, 2002, 51–58

[66]Millar G.J., Rochester C.H., Waugh K.C., "An FTIR study of the adsorption of methanol and methyl formate on potassium-promoted Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts", J. Catal. 142, 1993, 263–273.

[67] Campbell J. S. "Influences of catalyst formulation and poisoning on the activity and die-off of low temperature shift catalysts", Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., Vol. 9, 4, 1970

Altri autori come Amadeo e Laborde [68] hanno analizzato quattro modelli di equazione cinetica, individuando, quello in cui l'adsorbimento dei quattro componenti sulla superficie di reazione è lo stadio limitante, come quello che meglio interpreta i dati sperimentali (Eq.(26)).

$$-r_{CO} = \frac{0.92 e^{-454.3/T} P_{CO} P_{H_2O} (1 - \beta)}{\left(1 + 2.2 e^{101.5/T} P_{CO} + 0.4 e^{158.3/T} P_{H_2O} + 0.0047 e^{2737.9/T} P_{CO_2} + 0.05 e^{1596.1/T} P_{H_2}\right)^2} \quad (26)$$

Per il meccanismo redox Shchibrya *et al.* [69] hanno derivato la seguente espressione, validata sperimentalmente su catalizzatori di Cu-Zn-Cr:

$$r_{CO} = k \frac{P_{H_2O} P_{CO} - P_{H_2} P_{CO_2} / K_p}{(A P_{H_2O} + P_{CO})} \quad (27)$$

La stessa equazione, valida per un catalizzatore a base di CuO/ZnO, è stata presa come riferimento da Quiney e Schuurman [70] per l'elaborazione dell'equazione cinetica in presenza di un catalizzatore di CuO/CeO<sub>2</sub>. Partendo da un confronto tra i due tipi di catalizzatore, attraverso una rigorosa procedura matematica, questi autori, assumendo la validità di un meccanismo redox alla base della cinetica di reazione, hanno verificato che l'equazione di Shchibrya ben descrive la cinetica di reazione per i catalizzatori di CuO/CeO<sub>2</sub>, in quanto il CuO è il componente catalitico che è responsabile della catalisi mentre il cerio ha il solo ruolo di ridurre la barriera di attivazione dell'acqua.

---

[68] Amadeo N.E., Laborde M.A., Hydrogen production from the low temperature water gas shift reaction: kinetics and simulation of the industrial reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, (1995), 20, 949.

[69] Shchibrya G., Morozov N., Temkin M., *Kinet. Catal. URSS* 6 (1965), 1010.

[70] Quiney A.S. and Schuurman Y., Kinetic modelling of CO conversion over a Cu/ceria catalyst, *Chemical Engineering Science* (2007), doi:10.1016/j.ces.2007.02.030

In contrasto con le espressioni cinetiche ricavate a partire da dettagliati meccanismi di reazione, alcuni ricercatori hanno elaborato equazioni empiriche che non considerano alcun meccanismo, ma ottenute semplicemente interpolando i dati sperimentali con leggi di potenza. Moe [71] ha utilizzato una semplice espressione reversibile:

$$r_{CO} = k \left( P_{H_2O} P_{CO} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_p} \right) \quad (28)$$

che è stata successivamente modificata da Rise [68] aggiungendo il termine che tiene conto dell'effetto positivo della pressione di reazione:

$$r_{CO} = k(0.86 + 0.14P) \left( P_{H_2O} P_{CO} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_p} \right) \quad (29)$$

Anche Choi e Stenger [72] dopo aver verificato vari modelli di equazione, ottenendo buoni riscontri sia considerando un meccanismo di tipo rigenerativo che uno di tipo adsorbitivo, hanno elaborato un'equazione empirica che ben descriveva i dati sperimentali a disposizione:

$$r_{CO} = 2.96 \cdot 10^5 e^{-47,400/RT} \left( P_{H_2O} P_{CO} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_e} \right) \quad (30)$$

---

[71] Moe J. M., "Design of water-gas shift reactors", Chemical engineering progress, vol 58, 3, 33-36

[72] Choi Y., Stenger H. G., "Water gas shift reaction kinetics and reactor modelling for fuel cell grade hydrogen", Journal of Power Sources 124 (2003) 432-439

Altri autori [73, 74] hanno elaborato altre espressioni cinetiche attraverso leggi di potenza con i coefficienti diversi a seconda dell'interpolazione dei dati sperimentali ottenuti con tipi di catalizzatore diversi o con percentuali differenti dei singoli componenti.

Tuttavia, la loro validità relegata al particolare tipo di applicazione utilizzata, non mostrando valenza generale.

$$r_{CO} = KP_{CO}^a P_{H_2O}^b P_{H_2}^c P_{CO_2}^d \left( P_{H_2O} P_{CO} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_e} \right) \quad (31)$$

Amadeo e Laborde [68] hanno ottenuto un buon accordo tra la loro correlazione ricavata attraverso l'analisi dei meccanismi di reazione (Eq.(26)) e l'equazione empirica di Moe (Eq.(29)). Inoltre la loro equazione risulta quella maggiormente citata nei lavori di letteratura ed ampiamente utilizzata sia per catalizzatori a base di CuO/ZnO che di CuO/CeO<sub>2</sub>. Per tale ragione i risultati e le simulazioni proposte nei prossimi capitoli faranno riferimento sempre all'eq. (26).

### Alta temperatura

La cinetica della reazione di WGS ad alta temperatura è stata ampiamente studiata negli ultimi 40 anni e più di 20 equazioni cinetiche sono state sviluppate. In particolare Podolski and Kim [75] hanno trovato che il meccanismo alla Langmuir-Hinshelwood ben descrive la cinetica di reazione ad alta temperatura.

---

[73] Ayastuy J. L., Gutierrez-Ortiz M. A., Gonzalez-Marcos J. A., Aranzabal A., Gonzalez-Velasco J. R., "Kinetics of the Low-Temperature WGS Reaction over a CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst", Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 41-50

[74] Sun J., DesJardins J., Buglass J., Liu K., "Noble metal water gas shift catalysis: Kinetics study and reactor design", International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 1259 – 1264

[75] Podolski W.F., and Kim Y.G., "Modeling the water gas shift reaction", Ind. Eng. Process Des. Dev., 13,1974, 415

Keiski and Salmi [76] dopo aver valutato la validità di un meccanismo di tipo adsorbitivo in cui gli stadi limitanti del processo sono rappresentati dall'adsorbimento del CO, dalla formazione e desorbimento di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, hanno lavorato per ottenere un'espressione cinetica seguendo un approccio empirico. Essi hanno verificato che una legge di potenza ben interpolava i dati sperimentali, ricavando l'Eq.(32), che attualmente è quella più utilizzata per la WGS ad alta temperatura.

$$r_{CO} = 2.16 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{95,000}{RT}\right) \left(c_{CO}^{1.1} c_{H_2O}^{0.53} c_{CO_2} c_{H_2}\right) \cdot (1 - \beta) \quad (32)$$

Questa equazione è quella maggiormente utilizzata in letteratura.

### **3.4 Reazione di WGS in reattori a membrana**

A partire dai primi anni '90, si è sviluppato un crescente interesse verso la reazione di WGS condotta in MR. La maggior parte dei lavori di letteratura riferiscono di ricerche condotte utilizzando essenzialmente due tipi di membrane:

- Membrane di Pd-Ag
- Membrane ceramiche.

Seok e Hwang [77] hanno studiato la performance della WGS in un MR dotato di membrana di vycor glass poroso impregnato di cloruro triidrato di rutenio, al variare della temperatura, della pressione e della composizione di alimentazione. Essi hanno ottenuto, in presenza di sweep gas, una conversione dell'85% a 157 °C, inferiore a quella di equilibrio

---

[76] Keiski and Salmi, "Stationary and Transient Kinetics of the High Temperature Water-gas Shift Reaction", Applied Catalysis A: General 137 (1996)

[77] Seok D.R., Hwang S.T., "Recent development in membrane reactors", in Studies in surface science catalyst: "Future Opportunities in Catalytic and separation Technology", Misono M., Morooka Y, Kimura S. (eds), Elsevier (1990), pp 248-267.

corrispondente (TREC=99.9%). Una conversione completa è stata ottenuta da Kikuchi *et al.* [78] e da Uemiya *et al.* [79] a 400 °C utilizzando un reattore a doppio tubo, in cui il tubo interno era costituito da un sottile film di Pd, mentre nella zona di reazione era impacchettato uniformemente un catalizzatore commerciale a base di ferro e ossido di cromo (Gilder G-3). I risultati ottenuti dagli autori con il reattore a membrana, utilizzando un rapporto di alimentazione pari a 1 ed un fattore di sweep pari a 16, sono gli stessi in termini di conversione di quelli ottenibili in un TR utilizzando un rapporto molare di alimentazione doppio, riducendo l'ammontare di vapore richiesto per raggiungere il valore di conversione desiderato. Gli autori, inoltre, attraverso considerazioni di tipo teorico hanno dedotto che il livello di CO convertito dipende dallo spessore del film di Pd.

Bracht *et al.* [80] hanno studiato la WGS in un MR ceramico su cui hanno testato differenti tipi di catalizzatore, al fine di studiare la fattibilità del processo integrato in un sistema IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle). Questi autori hanno mostrato in un impianto di potenza combinato, la presenza di un MR favorisce il recupero di un a corrente ricca in idrogeno, e di un'altra ricca in CO<sub>2</sub>, riducendo la complessità dell'impianto e migliorandone l'efficienza.

Damle *et al.* [81], hanno sviluppato un interessante modello semplificato per la simulazione della reazione di WGS in un reattore catalitico a membrana. Con l'ausilio di questo modello isoterma, hanno considerato l'effetto dello stage cut e del rapporto delle pressioni ai due lati della membrana sulla conversione, al variare dei rapporti di alimentazione. All'aumentare del rapporto di pressione e dello stage cut, gli autori hanno osservato un aumento della conversione del CO e della concentrazione dell'idrogeno. Considerando la composizione di uscita di un tipico impianto di gassificazione del carbone

---

[78] Kikuchi E., Uemiya C., "Membrane reactor using microporous glass-supported thin film of palladium. Application to the water gas shift reaction".. Chemistry Letters, (1989), 189-192,

[79] Uemiya C., "The water gas shift reaction assisted by a palladium membrane reactor. Ind. Eng. Chem. Res., (1991), 80, 585-589.

[80] Bracht M., Alderliesten P.T., Kloster R., Pruschek R., Haupt G., Xue E., Ross J.R.H. Ross, Koukou M.K., Papayannakos N., "Water gas shift membrane reactor for CO<sub>2</sub> control in IGCC systems: techno-economic feasibility study", Energy Conversion Management (1997), 38, 159-164.

[81] Damle A.S., Gangwal S., Venkataraman V. K., "A simple model for water gas shift membrane reactor", Gas separation and purification (1994), 8, 2, 101-106.

(48.6% $H_2$ ; 21% $CO_2$ ; 17% $CO$ ; 13% $N_2$ ), hanno concluso che per portare la concentrazione dell'idrogeno prodotto al di sopra dell'90%, risulta necessario un processo a membrana multistadio.

Basile *et al.*, [82] hanno studiato la reazione di WGS in MR utilizzando tre membrane di Pd su un supporto ceramico, preparate con tre diverse tecniche di deposizione del Pd. Tra le tre, la membrana preparata per co-condensazione ha mostrato i migliori risultati in termini conversione, a tutte le condizioni operative investigate. In particolare, una conversione di circa il 95% è stata ottenuta a 340°C e rapporto di alimentazione 2.5, in presenza di sweep gas.

In un successivo lavoro, gli stessi autori [83] hanno caratterizzato la membrana preparata per co-condensazione in un nuovo MR tubolare in presenza di sweep, ottenendo una conversione massima del 99.89% e analizzando l'effetto del time factor sulla performance del MR stesso.

Una prima analisi economica della fattibilità dei reattori a membrana è stata proposta da Criscuoli *et al.* [84] che hanno confrontato i costi di un impianto di tipo tradizionale con una a membrana, per ottenere un fissato recupero di idrogeno puro. La sostituzione dell'apparato tradizionale con quello a membrana si è mostrata una valida alternativa per spessori di membrana inferiori a 20 microns. Tuttavia, l'ottimizzazione delle tecniche di preparazione delle membrane e delle prestazioni del MR rendono sempre più valido l'impiego delle operazioni a membrana anche operando con spessori di membrana maggiori.

Le prestazioni di un MR dotato di membrana ceramica con un sottile strato selettivo di Pd sono state confrontate con quelle di un MR con membrana di Pd-Ag [85]. Quest'ultima ha

---

[82] Basile A., Drioli E., Santella F., Violante V., Capannelli G., Vitulli G., "A study on catalytic membrane reactors for water gas shift reaction". *Gas Separation Purification*,(1996), 10, 53-61.

[83] Basile A., Criscuoli A., Santella F., Drioli E., "Membrane reactor for water gas shift reaction", *Gas Separation Purification*, 1996, 10, 241-254.

[84] Criscuoli A., Basile A., Drioli E., Loiacono O., "An economic feasibility study for water gas shift membrane reactor", *Journal of membrane science*, 181, 2001, 21-27

[85] Basile A., Chiappetta G., Tosti S., Violante V., "Experimental and simulation of both Pd and Pd/Ag for a water gas shift membrane reactor". *Separation and Purification Technology* 25, 540-571.

offerto ottime prestazioni, migliori della prima a tutte le condizioni operative investigate, ottenendo conversioni del 100% in presenza di sweep gas e di una pressione di alimentazione pari a 170 kPa. Gli autori hanno sviluppato inoltre un modello matematico monodimensionale isoterma per l'interpretazione dei dati, trovando un buon accordo con i dati sperimentali. Un altro modello monodimensionale isoterma è stato successivamente presentato da Basile *et al.* [86] analizzando l'effetto della configurazione dei flussi del MR sulle prestazioni del sistema. Studiando le configurazioni in equicorrente (sweep ed alimentazione alimentati nella stessa direzione) e controcorrente (sweep ed alimentazione alimentati nella direzioni opposte) non si sono osservate variazioni sostanziali in termini di conversione, registrando una differenza del 2% in termini di H<sub>2</sub> recuperato. Sebbene la conversione sia stata la stessa in entrambe le configurazioni, tuttavia, la configurazione in controcorrente ha offerto una più uniforme distribuzione della forza spingente lungo il reattore, al contrario dell' equi-corrente, in cui la massima forza spingente è all'ingresso del MR e si ha un peggiore utilizzo dell'area di membrana a disposizione.

Chiappetta *et al.* [87] hanno studiato gli aspetti relativi alla sicurezza nei MR considerando il caso della reazione di WGS. Attraverso l'ausilio di un modello monodimensionale non isoterma gli autori hanno mostrato il vantaggio dell'uso degli MR rispetto ai TR anche in termini di migliore gestione degli hot spots e del controllo della temperatura all'interno del reattore.

Barbieri *et al.* [88], attraverso un primo modello monodimensionale semplificato, hanno proposto un approccio di tipo ingegneristico per l'analisi della WGS in un MR con membrana di Pd-Ag, evidenziato il vantaggio dell'uso di un MR rispetto ad un TR, non solo intermini di maggiore conversione ma anche in termini di riduzione di volume di reazione necessario per raggiungere una fissata conversione. Con questa prima analisi gli

---

[86] Basile A., Paturzo L., Gallucci F., "Co-current and counter-current modes for water gas shift membrane reactor", *Catalysis today*, 2003, 82, 275-281.

[87] Chiappetta G., Clarizia G., Drioli E., "Analysis of safety aspects in a membrane reactor", *Desalination*, 193, (2006) 267-279

[88] Barbieri G., Brunetti A., Granato T., Bernardo P., Drioli E., "Engineering Evaluations of a Catalytic Membrane Reactor for the Water Gas Shift Reaction", *E.; Industrial Engineering & Chemistry Research*, (2005), 44, (20), 7676-7683



autori hanno calcolato che il volume di reazione di un MR si riduce ad 1/3 di quello del TR, per raggiungere il 90% della conversione di equilibrio. Successivamente, gli stessi autori hanno proposto uno studio simulativo analizzando la performance della WGS in MR [89] al variare delle condizioni operative, in termini di numero di Damkholer, e hanno introdotto due nuovi indici adimensionali, (*Volume Index e Conversion Index*) utili per dare un'immediata indicazione del vantaggio dell'uso di un MR rispetto ad un TR.

Un'altra applicazione nata dal connubio tra la reazione di WGS e i reattori a membrana è quella proposta prima da Willms [90] e, successivamente, da Tosti *et al.* [91] per la separazione dell'idrogeno e dei suoi isotopi dall'acqua triziata, per applicazioni nel ciclo di fusione. Attraverso una membrana di Pd-Ag costituita da un film di 50 microns di spessore "rullato" su un supporto di acciaio poroso, in presenza di alti fattori di sweep gas, gli autori [91] hanno ottenuto buoni risultati, raggiungendo una conversione quasi completa a 330°C rispetto al 80% raggiungibile in un TR nelle stesse condizioni.

La maggior parte delle sperimentazioni e delle simulazioni sono state condotte utilizzando membrane a base di Pd. Costa *et al.* [92] hanno invece proposto la reazione di WGS in un reattore dotato di membrana ceramica. In particolare, hanno confrontato le prestazioni di un MR dotato di membrana ceramica (MSS) idrofilica con uno dotato di membrana dello stesso tipo ma idrofobica. Entrambi gli MR hanno mostrato buone conversioni, sebbene la membrana idrofilica abbia subito cambiamenti strutturali a causa dell'esposizione al vapore acqueo. Al contrario di quanto osservato per i reattori con membrane di Pd-Ag, in cui ad un aumento di portata di sweep corrispondeva un aumento della quantità di idrogeno rimosso dall'ambiente di reazione con conseguente incremento della conversione nonché del recupero nel permeato, con i reattori dotati di membrana microporosa, è stato osservato

---

[89] Brunetti A., Caravella C., Barbieri G., Drioli E., "Simulation study of water gas shift in a membrane reactor", *Journal on membrane science*, (2007). (Doi: 10.1016/j.memsci.2007.09.009) (In press).

[90] Willms R.S., Wilhelm R., Konishi S. "Performance of a palladium membrane reactor using an Ni catalyst for fusion fuel impurities processing", *Fusion Engineering and Design*, 2003, 28, 397-405.

[91] Tosti S., Basile A., Chiappetta G., Rizzello C., Violante V., "Pd-Ag membrane reactors for water gas shift reaction", *Chemical Engineering Journal*, 2003, 93, 23-30

[92] Giessler S., Jordan L., Diniz da Costa J.C., Lu G. Q., "Performance of hydrophobic and hydrophilic silica membrane reactors for the water gas shift reaction", *Separation and purification technology*, 2003, 32, 255-264

un andamento della conversione al aumentare dello sweep che ha esposto un massimo. Ciò è dovuto al fatto che mentre la membrana di Pd-Ag permette, a meno che non si tratti di film molto sottili, la permeazione del solo idrogeno, le membrane microporose si lasciano permeare anche dalle altre specie presenti nell'ambiente di reazione, con una selettività finita. Ad alti sweep non solo i prodotti, ma anche i reagenti sono allontanati dall'ambiente di reazione con conseguente riduzione della conversione.

La reazione di WGS in un reattore a membrana di silice supportata su acciaio poroso è stata studiata anche da Brunetti et al. [93, 94] i quali hanno posto particolare attenzione all'effetto della pressione di alimentazione sulle prestazioni del MR, in assenza di sweep gas, ottenendo conversioni superiori a quelle di equilibrio di un TR per temperature superiori a 250°C e a pressioni superiori a 3 bar, e correnti di permeato ricche in idrogeno (80% H<sub>2</sub>, 10% CO, 10% CO<sub>2</sub>). Inoltre, Barbieri e Bernardo [95] hanno condotto la WGS in MR, utilizzando tre diversi tipi di membrana di cui una di silice, e le altre di Pd preparate con differenti tecniche e due configurazioni di MR, di cui la prima configurazione di tipo tubo in tubo, la seconda con l'MR preceduto da un TR.

In generale, tutti i tipi di MR indagati, hanno mostrato buone conversioni e recuperi, superando sempre le conversioni del reattore tradizionale e, per certe condizioni operative, ponendosi notevolmente al di sopra della conversione di equilibrio del TR (TREC). In

---

[93] Brunetti A., Barbieri G., Drioli E., Lee K.-H., Sea B., Lee D.-W., "WGS Reaction in Membrane Reactor Using a Porous Stainless Steel Supported Silica Membrane". *Chemical Engineering and Processing*, 46, (2007), 119–126

[94] Brunetti A., Barbieri, G., Drioli, E., Granato T., Lee K.- H., "A porous stainless steel supported silica membrane for water gas shift reaction", *Chemical Engineering Science*, 62, (2007), 18-20, 5621-5626

[95] Barbieri G., Bernardo P.; "Experimental evaluation of hydrogen production by membrane reaction". In *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations – Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project - Volume 1*, Chapter 22, pp. 385-408. Elsevier, 2004

particolare, la configurazione TR+MR, utilizzata quando si alimentava solo reagenti in rapporto equimolare, ha offerto ulteriori guadagni in termini di conversione rispetto al MR singolo, superando notevolmente il TREC in tutto l'intervallo di temperatura investigato. Ulteriori studi sperimentali e simulativi sulla reazione di WGS in MR dotati di membrana porosa e di Pd-Ag sono stati oggetto di questa tesi e saranno ampiamente illustrati nei prossimi capitoli.



***Capitolo IV – Analisi modellistica della reazione  
di Water Gas Shift in un reattore a membrana***

## **4.1 Analisi della reazione di WGS in un reattore a membrana dotato di membrana di Pd/Ag**

Come ampiamente illustrato nel Capitolo 3, la reazione di Water Gas Shift costituisce lo stadio di upgrading delle correnti provenienti da reformer. Esso rappresenta quindi uno step di fondamentale importanza negli impianti integrati a membrana per la produzione di idrogeno puro da alimentare a PEMFC, permettendo l'abbattimento del monossido di carbonio, gas dannoso per il catalizzatore della PEMFC, e producendo allo stesso tempo ulteriore idrogeno.

In questo lavoro di tesi, la reazione di WGS è stata analizzata sia sperimentalmente che attraverso l'ausilio dell'analisi modellistica, quest'ultima atta ad ampliare l'indagine sull'influenza sulle prestazioni del MR delle variabili operative di interesse su condizioni sperimentali non applicabili sperimentalmente in scala di laboratorio. In particolare, si è analizzata la performance di un reattore dotato di membrana di Pd-Ag non isoterma, con l'ausilio di un modello matematico monodimensionale\*, ponendo particolare attenzione sull'effetto che la pressione di reazione ha sulle variabili di interesse, quali conversione e recupero di idrogeno. Ciò è stato realizzato analizzando inoltre gli effetti su due diversi tipi di alimentazione: la prima costituita solo da reagenti, la seconda costituita da una tipica miscela di syngas proveniente da reformer. Le equazioni di bilancio di materia e di energia sono state sviluppate in termini adimensionali così da analizzare i risultati in termini del numero di Damköhler (Capitolo 2 – §2.5.3), parametro adimensionale che confronta il tempo caratteristico di reazione con il tempo caratteristico di flusso.

### **4.1.1 Modello matematico**

Il reattore a membrana considerato nelle simulazioni consiste di due tubi concentrici (Figura 20) di cui l'interno rappresenta la membrana di Pd-Ag. Si è scelto di considerare il

---

\*Il codice è stato elaborato in collaborazione con l'Ing. Alessio Caravella, studente di dottorato XXI ciclo

catalizzatore impaccato nell'anulus descritto dai due tubi, in quanto questo tipo di configurazione permette un migliore scambio termico tra ambiente di reazione e forno e quindi un migliore sfruttamento del catalizzatore [97].

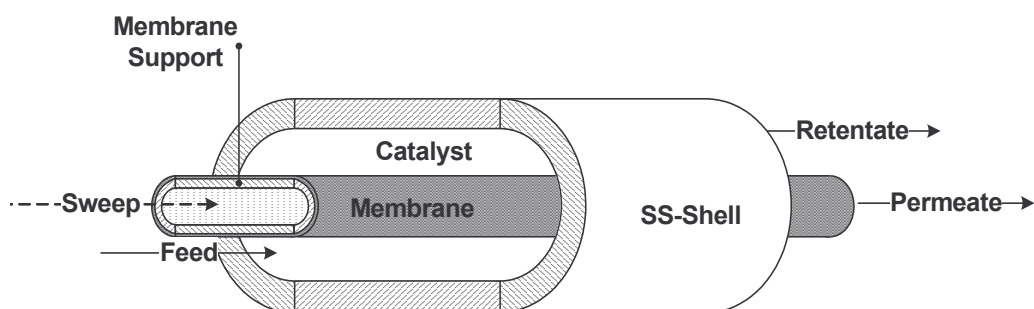


Figura 20 – Schema del MR utilizzato nelle simulazioni

Le ipotesi che stanno alla base del modello matematico monodimensionale per un MR non isoterma in stato stazionario sono le seguenti:

- Selettività infinita della membrana di Pd-Ag nei confronti dell'idrogeno
- Flusso a pistone lato retentato e lato permeato. Questa ipotesi è giustificata dal fatto che si considera un anulus sufficientemente sottile, rispetto alla lunghezza del MR, da poter essere trascurati gli effetti legati alla dispersione radiale
- Pressione totale costante nel lato permeato

Le equazioni espresse in termini adimensionali presentano le seguenti variabili adimensionali (Tabella 3):

Tabella 3 – Variabili adimensionali

$\bar{F}_i = \frac{F_i}{F_{CO}^{Feed}}$	Portata molare adimensionale, $\frac{\text{mol/s}}{\text{mol/s}}$
$\bar{r}_{CO} = \frac{r_{CO}}{r_{CO} _{z=0}}$	Velocità di reazione adimensionale, $\frac{\text{mol/m}^3 \text{ s}}{\text{mol/m}^3 \text{ s}}$
$\bar{z} = \frac{z}{L_{Tube}}$	Lunghezza adimensionale, $\frac{\text{m}}{\text{m}}$

[97] Marigliano G., Barbieri G., Drioli E., "Energy Transport in a Palladium based Membrane Reactor for Methane Steam Reforming Process, Catalysis Today, 67, (2001) 85–99

I bilanci di materia per ciascuna specie lato reazione e lato permeato sono descritti dalle Eq.(33) e Eq.(34), rispettivamente:

Lato reazione:

$$-\frac{d\bar{F}_{H_2}^{\text{Reaction}}}{d\bar{z}} + \nu_{H_2} \bar{r}_{CO} Da - \frac{J_{H_2}^{\text{Sievert}} A^{\text{Membrane}}}{F_{CO}^{\text{Feed}}} = 0$$

$$-\frac{d\bar{F}_i^{\text{Reaction}}}{d\bar{z}} + \nu_i \bar{r}_{CO} Da = 0 \quad \text{for } i \neq H_2 \quad (33)$$

dove

$$\nu_i = \begin{cases} +1 & \text{for } CO_2 \\ -1 & \text{for } CO \text{ and } H_2O \end{cases}$$

Lato permeato:

$$-\frac{d\bar{F}_{H_2}^{\text{Permeation}}}{d\bar{z}} + \frac{J_{H_2}^{\text{Sievert}} A^{\text{Membrane}}}{F_{CO}^{\text{Feed}}} = 0$$

$$-\frac{d\bar{F}_i^{\text{Permeation}}}{d\bar{z}} = 0 \quad \text{for } i \neq H_2 \quad (34)$$

Il primo termine del bilancio di materia rappresenta il flusso convettivo della specie  $i$ -esima lungo il reattore, mentre il secondo ed il terzo rappresentano il termine di reazione ed il termine di permeazione attraverso la membrana. Le limitazioni diffusive dei reagenti nei pellet catalitici sono tenute in conto attraverso il fattore di efficienza (Eq. (35)) incluso nell'espressione della velocità di reazione (Eq.(37)).



$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi} \quad (35)$$

Definito in termini di modulo di Thiele [98] (Eq. (36)), un numero adimensionale che confronta la cinetica di reazione con le resistenze diffusive all'interno dei pori del catalizzatore, tenendo conto della morfologia del pellet ed considerando un meccanismo di diffusione alla Knudsen:

$$\phi = L_{\text{pore}} \sqrt{\frac{4kRT P_{\text{CO}}^{\text{Feed}}}{L_{\text{pore}} D_{\text{Actual}} K_{\text{eq}}}} \quad (36)$$

$$r_{\text{CO}}^* = r_{\text{CO}} \cdot \eta \quad (37)$$

Le equazioni relative al lato permeato sono costituite dagli stessi termini di quelle relative al lato reazione a meno del termine relativo alla reazione chimica. Il termine indicante il flusso permeativo attraverso la membrana ha segno positivo in quanto in questo caso l'idrogeno è specie entrante nel volume di controllo.

Le Eq.(38) e Eq.(39) descrivono i bilanci di energia lato reazione e permeazione, considerando il caso in cui la reazione è condotta nell'anulus:

---

[98] Levenspiel, O. Ingegneria delle Reazioni Chimiche, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, 2000.

Lato reazione:

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{i=1}^n \bar{F}_i C_{p_i} \Big|_{\text{Reaction}} \frac{dT^{\text{Reaction}}}{d\bar{z}} + Da \bar{r}_{CO} (-\Delta H_{\text{Reaction}}) + \frac{U^{\text{Shell}} A^{\text{Shell}}}{F_{CO}^{\text{Feed}}} (T^{\text{Furnace}} - T^{\text{Reaction}}) + \\
 & - \frac{U^{\text{Membrane}} A^{\text{Membrane}}}{F_{CO}^{\text{Feed}}} (T^{\text{Reaction}} - T^{\text{Permeation}}) = 0
 \end{aligned} \tag{38}$$

Lato permeazione:

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{i=1}^n \bar{F}_i C_{p_i} \Big|_{\text{Permeation}} \frac{dT^{\text{Permeation}}}{d\bar{z}} + \frac{U^{\text{Membrane}} A^{\text{Membrane}}}{F_{CO}^{\text{Feed}}} (T^{\text{Reaction}} - T^{\text{Permeation}}) + \\
 & + \frac{A^{\text{Membrane}}}{F_{CO}^{\text{Feed}}} J_{H_2} (\Delta H_{H_2}^{\text{Reaction}} - \Delta H_{H_2}^{\text{Permeation}}) = 0
 \end{aligned} \tag{39}$$

Il primo termine del bilancio di energia (Eq. (38)) è relativo al flusso convettivo di energia della specie  $i$ -esima lungo il reattore; esso è seguito dai termini di produzione di energia per reazione chimica, scambio termico tra lato reazione e forno e tra lato reazione e lato permeato, rispettivamente. Il calore prodotto per reazione e il termine relativo allo scambio termico tra forno e ambiente di reazione non sono presenti nell'equazione di bilancio relativa al lato permeato. Per completezza è stato considerato anche un ulteriore termine relativo all'energia associata alla permeazione dell'idrogeno attraverso la membrana [99], sebbene il relativo contributo sul bilancio di energia globale sia inferiore al 5%.

L'equazione relativa alle perdite di carico nell'ambiente di reazione sono descritte attraverso la legge di Ergun, mentre si è considerata pressione costante nel lato permeato.

---

[99] Marigliano G., Barbieri G., Drioli E., "Energy Transport in a Palladium based Membrane Reactor for Methane Steam Reforming Process, *Catalysis Today*, 67, (2001) 85–99

Lato reazione:

$$\frac{dP^{\text{Reaction}}}{d\bar{z}} = - \frac{L^{\text{Tube}} \text{velocity}^{\text{Reaction}}}{d_{\text{pellet}}} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^2} \left( \frac{150(1-\varepsilon)\mu^{\text{Reaction}}}{d_{\text{pellet}}} + 1.75 \varepsilon \text{velocity}^{\text{Reaction}} \rho^{\text{Reaction}} \right) \quad (40)$$

La velocità del gas contenuta nella legge di Ergun è stata calcolata come indicato da Sodrè e Parise [100], utilizzando il diametro idraulico. Inoltre è stato trascurato il termine di relativo alle perdite di carico dovute alla permeazione di idrogeno attraverso la membrana, seguendo un approccio già presente in letteratura [101].

Dalle analisi adimensionale delle equazioni è possibile ricavare il numero di Damköhler (Da). L'analisi dei risultati della simulazione sarà quindi fatta considerando questo come parametro utile nel dimensionamento del processo considerando come migliore scelta progettuale il valore di Da unitario.

*Il numero di Damköhler è un numero adimensionale, calcolato all'ingresso del reattore, che rappresenta il rapporto tra la massima velocità di reazione e la velocità spaziale, ovvero il rapporto tra i tempi caratteristici di flusso e di reazione, calcolati a  $z=0$ . Per Da tendente a zero la reazione rappresenta lo stadio limitante. Quest'ultimo è rappresentato dal tempo di riempimento quando Da tende ad infinito. Un valore unitario di Da indica che i due tempi caratteristici sono comparabili e quindi che il reattore è ben progettato in quanto tutto il volume di catalizzatore è utilizzato per la reazione. (vedi anche Capitolo 2 §2.5.3).*

Nelle simulazioni si è considerata una membrana di Pd-Ag autosupportata di 60 micron di spessore. Ciò è stato fatto nell'ottica di confrontare il modello con i risultati sperimentali ottenuti testando in un MR una membrana avente le stesse caratteristiche.

Il flusso permeante attraverso la membrana è stato descritto, così come confermato sperimentalmente in un secondo tempo, attraverso la legge di Sievert (Eq.(4)) e i parametri di permeazione utilizzati nelle simulazioni ( $P_{e0}=970 \text{ nmol/m s Pa}^{0.5}$ ;  $E/R=3,098K$ ) sono

[100] Sodrè J.R. and Parise J.A.R., "Fluid flow pressure drop through an annular bed of spheres with wall effects", Experimental Thermal and Fluid Science, 17, (1998) 265-275.

[101] Hermann Ch., Quicker P., Dittmeyer R., "Mathematical simulation of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a composite palladium membrane reactor", J. Membr. Sci., 136 (1997) 161-172

quelli proposti da Scura et al. [102], ottenuti testando per altri scopi una membrana simile a quella utilizzata per lo studio della WGS in MR in questo lavoro di tesi.

L'equazione cinetica (Eq. (41)) considerata nelle simulazioni è relativa ad un meccanismo di tipo Langmuir-Hinshelwood, proposta da Amadeo-Laborde [103]:

$$-r_{CO} = \frac{0.92 e^{\left(\frac{-454.3}{T}\right)} P_{CO} P_{H_2O} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O} K_{equilibrium}}\right)}{\left(1 + 2.2 e^{\left(\frac{101.5}{T}\right)} P_{CO} + 0.4 e^{\left(\frac{158.3}{T}\right)} P_{H_2O} + 0.0047 e^{\left(\frac{2737.9}{T}\right)} P_{CO_2} + 0.05 e^{\left(\frac{1596.1}{T}\right)} P_{H_2}\right)^2} \quad (41)$$

Nei bilanci di energia, il coefficiente di scambio termico globale tra forno ed anulus ( $U^{Shell}$ ), è stato considerato paria  $227 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ , come misurato sperimentalmente da Madia et al. [104], mentre quello relativo alla membrana è stato considerato simile a quello dell'acciaio ( $\sim 200 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ ), essendo la membrana di Pd-Ag. Le proprietà termodinamiche considerate nelle simulazioni sono quelle riportate da Kee *et al.* [105] nel "*Chemkin thermodynamic database*".

Le caratteristiche geometriche del MR e le condizioni operative utilizzate sono riportate in Tabella 4 e Tabella 5, rispettivamente.

Tabella 4– Caratteristiche geometriche del MR

Lunghezza	50 cm
Diametro esterno della membrana	1 cm
Diametro interno dello shell	2 cm
Spessore della membrana	60 micron

[102] Scura F., Barbieri G., Drioli E., "H2 for PEM-FC: effect of CO in the purification by means of Pd-based membranes", Desalination Volume: 200, Issue: 1-3, November 20, 2006, pp. 239-241

[103] Amadeo N.E., Laborde M.A., "Hydrogen production from the low temperature water gas shift reaction: kinetics and simulation of the industrial reactor", Int. J. Hydrogen Energy, 20, (1995), 949-958.

[104] Madia G.S., Barbieri G., Drioli E., "Theoretical and experimental analysis of methane steam reforming in a membrane reactor", Can. J. Chem. Eng., 77, (1999), 698-706

Tabella 5 – Condizioni operative utilizzate nelle simulazioni

Temperatura del forno	220 – 320°C	
Pressione di alimentazione	200 – 3,000 kPa	
Pressione di permeato	100 kPa	
Rapporto molare di alimentazione, H <sub>2</sub> O/CO	1	
Numero di Damköhler	0-100	
Composizione dell'alimentazione	Miscela 1	Miscela 2
CO	50%	20%
H <sub>2</sub> O	50%	20%
CO <sub>2</sub>	0%	10%
H <sub>2</sub>	0%	50%

Nelle simulazioni sono state considerate due differenti miscele di alimentazione:

- *Miscela 1* (“Mixture 1”) costituita esclusivamente dai reagenti (CO e H<sub>2</sub>O) alimentati in rapporto equimolare, utilizzata come riferimento per comprendere la performance del sistema a membrana con questo tipo di reazione e la sua dipendenza dalle variabili operative,
- *Miscela 2* (Mixture 2) avente composizione tipica di una miscela di syngas proveniente da reformer, che rappresenta una condizione più realistica e di maggior interesse industriale. Essa contiene CO e H<sub>2</sub>O alimentati in rapporto equimolare e inoltre il 10% di CO<sub>2</sub> ed il 50% di H<sub>2</sub>, prodotti di reazione.

Il limite superiore di una reazione chimica è dato dalla conversione termodinamica di equilibrio (*TREC* = Traditional Reactor Equilibrium Conversion). Poiché i profili di conversione di CO cambiano lungo l'asse del reattore, il calore generato dalla reazione è differente ad ogni ascissa e quindi si stabilisce un profilo di temperatura. Di conseguenza, nelle simulazioni, il *TREC* è stato valutato localmente (*TREC<sub>Local</sub>*) ascissa per ascissa in corrispondenza ad ogni valore di temperatura, utilizzando quello calcolato per il TR.

---

[105] Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A., in Sandia National Laboratories - Report Chemkin thermodynamic database, 1992

Come precedentemente illustrato in questa analisi modellistica si è posta particolare attenzione all'effetto della pressione di reazione come forza spingente promotrice della permeazione. Un altro metodo ampiamente utilizzato sperimentalmente è quello di usare un gas di sweep inerte (per esempio N<sub>2</sub> o He) per abbassare la pressione parziale dell'idrogeno lato permeato, incrementando la forza spingente data dalla differenza delle pressioni parziali dell'idrogeno ai due lati della membrana, promuovendo così la permeazione. Tuttavia, al contrario del primo metodo, che permette di ottenere una corrente di idrogeno permeato completamente pura, che non richiede ulteriori stadi di purificazione, la presenza di sweep, sebbene permetta di ridurre i costi di compressione della corrente alimentata all'MR, riduce la purezza della corrente di idrogeno, richiedendo eventuali altri stadi di purificazione.

A causa di problemi di carattere numerico, legati all'inizializzazione dell'integrazione, nelle simulazioni si è considerata la presenza di una ridottissima portata di sweep costituito da idrogeno ( $F_{H_2}^{Sweep} = 10^{-5} F_{CO}^{Feed}$ ) il cui effetto sull'intero processo è del tutto trascurabile.

Una prima validazione del modello è stata effettuata utilizzando dati di letteratura (Basile et al. [106]). La Figura 21 mostra un buon accordo tra modello e dati sperimentali, sebbene questi ultimi siano stati ottenuti utilizzando lo sweep gas come promotore della permeazione. Successivamente, il modello è stato nuovamente verificato con dati sperimentali ottenuti in laboratorio con un sistema simile a quello simulato e che saranno descritto approfonditamente nel capitolo 5 (§5.2.1). Ad entrambe le temperature investigate si è osservato un buon accordo con i punti sperimentali (Figura 22).

---

[106] Basile A., Chiappetta G., Tosti S., Violante V., "Experimental and simulation of both Pd and Pd/Ag for a water gas shift membrane reactor", Separation and Purification Technology 25 (2001) 549–571

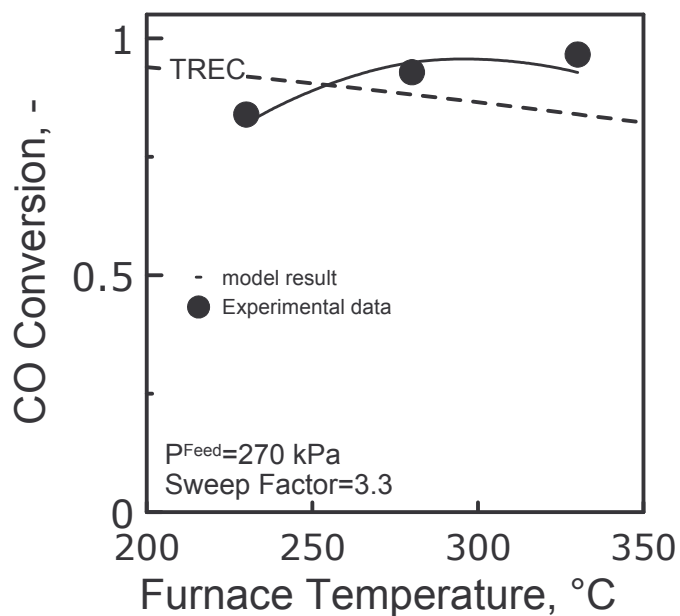


Figura 21 – Conversione del CO in funzione della temperatura. Confronto tra modello e dati sperimentali [Basile et al., 106].

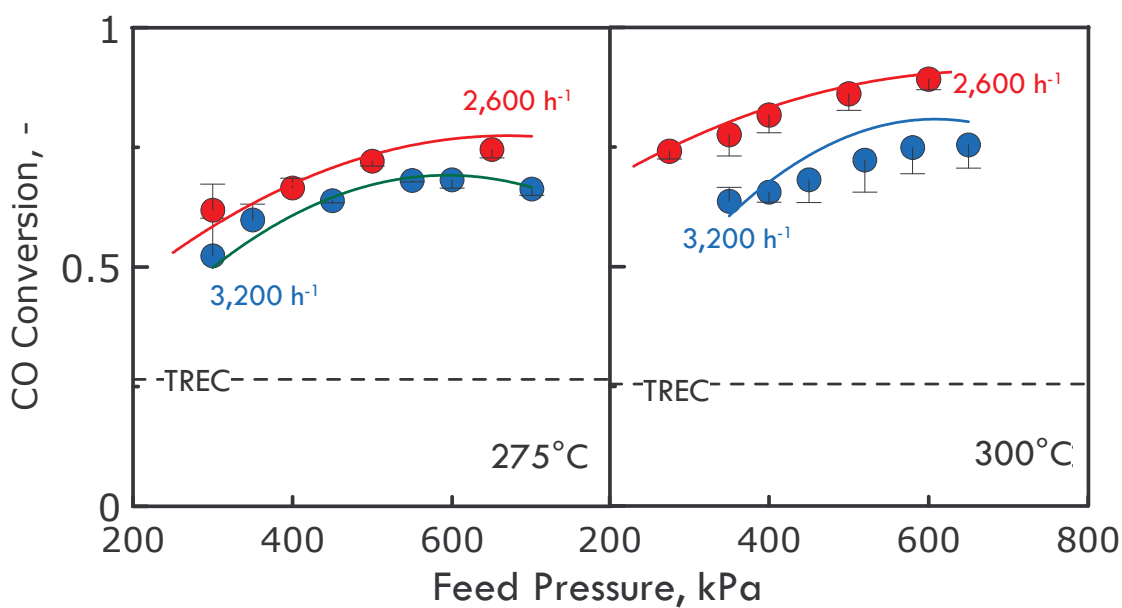


Figura 22 – Conversione del CO in funzione della pressione di alimentazione per due valori di temperatura. Confronto tra modello e dati sperimentali [Capitolo 5, §5.2.1].

### 4.1.2 Analisi modellistica

La Figura 23 mostra i profili di pressione parziale delle specie presenti nell'ambiente di reazione, calcolati a 280°C e  $Da=1$  per due differenti valori di pressione di alimentazione, quando la miscela 1 costituita dai soli reagenti è alimentata al MR. A meno dell' $H_2$ , tutte le specie presentano profili monotoni. In particolare, CO e  $H_2O$  mostrano profili decrescenti sovrapponibili in quanto alimentati in rapporto stechiometrico (equimolare) e reagiscono consumandosi con la stessa velocità di reazione e non permeano attraverso la membrana di Pd-Ag. Il profilo della  $CO_2$  si presenta crescente, essendo essa un prodotto di reazione. Sebbene l'idrogeno sia un prodotto di reazione con coefficiente stechiometrico unitario come la  $CO_2$ , tuttavia il suo profilo mostra un massimo dovuto appunto alla permeazione. In particolare, la pressione parziale dell'idrogeno cresce nella prima parte del reattore in quanto esso è prodotto per reazione; una volta che la pressione parziale dell'idrogeno è tale da potersi avviare la permeazione, il profilo inizia a decrescere in quanto la velocità di permeazione risulta maggiore della velocità di produzione di idrogeno. Poiché, per ragioni di carattere numerico si è considerata la presenza di una piccolissima portata di sweep di  $H_2$  nel permeato, nella prima parte del reattore, ovvero fino a quando la pressione parziale dell'idrogeno lato retentato risulta inferiore a quella corrispondente nel lato permeato ( $P_{H_2}^{Permeate}=100$  kPa), si osserva un fenomeno di contro-permeazione. Questo tuttavia, potrebbe essere evitato considerando una piccola porzione di TR prima del MR ovvero spostando la membrana un po' più avanti.

A 600 kPa e a 1,500 kPa, I profili mostrano un trend analogo, sebbene maggiormente accentuate alle alte pressioni che, implicando una maggiore forza spingente, promuovono la permeazione attraverso la membrana.



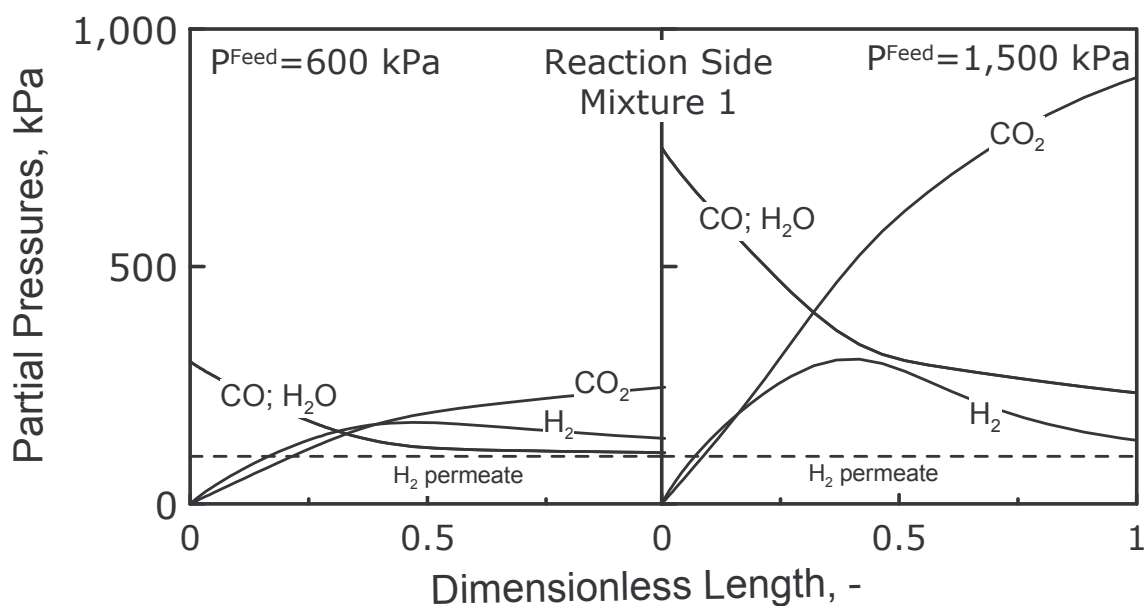


Figura 23 – Miscela 1 – Profili di pressione parziale lato reazione (linee continue) e lato permeazione (linee tratteggiate) calcolati in funzione della lunghezza adimensionale del reattore, a due differenti valori di pressione, 600 e 1,500 kPa. Temperatura del forno=280°C. Pressione di permeato=100 kPa.  $Da=1$ .

I profili di pressione parziale raggiungono un plateau aldilà del quale non si registra più alcuna variazione, ottenendo un equilibrio permeativo. La lunghezza del reattore a cui corrisponde questo plateau dipende dalle condizioni di alimentazione ed, in particolare, da pressione e  $Da$ . Un basso valore di  $Da$  (Figura 24-sx) indica che il tempo di riempimento è inferiore al tempo caratteristico di reazione, di conseguenza, il volume di catalizzatore non è sufficiente a convertire completamente i reagenti alimentati, essendo esso lo stadio limitante del processo. Inoltre, solo una parte dell'idrogeno prodotto è recuperato nel lato permeato e una significativa forza spingente residua è osservabile all'uscita del MR.

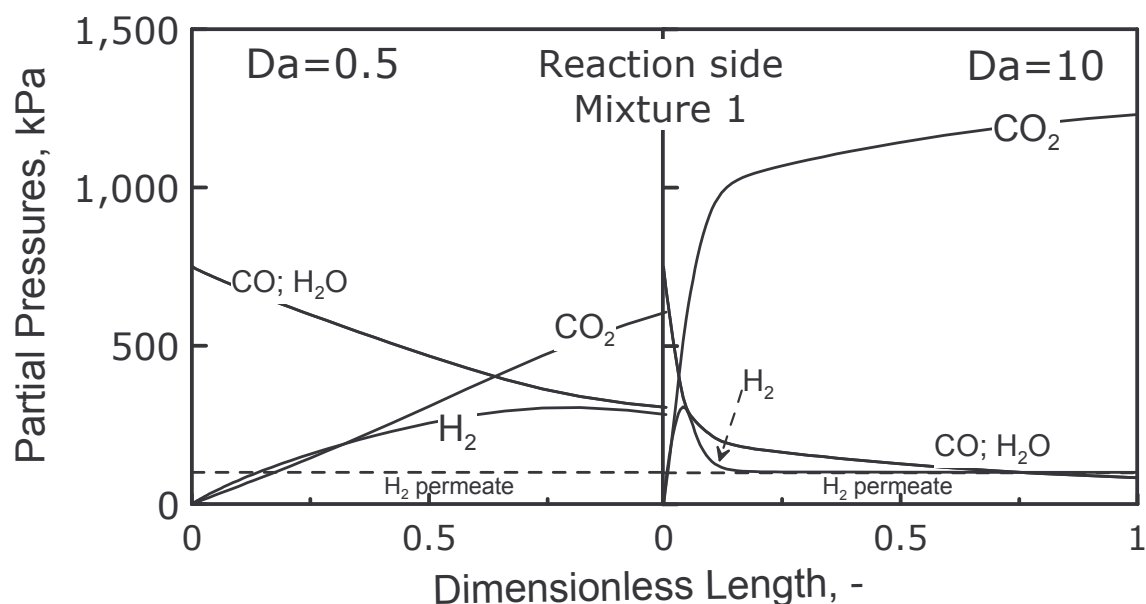


Figura 24 – Miscela 1 – Profili di pressione parziale lato reazione (linee continue) e lato permeazione (linee tratteggiate) calcolati in funzione della lunghezza adimensionale del reattore, a  $Da=0.5$  e  $Da=10$ . Temperatura del forno= $280^{\circ}\text{C}$ . Pressione di alimentazione= $1,500$  kPa; Pressione di permeato= $100$  kPa.

Al contrario, per alti valori di  $Da$  il tempo di contatto tra reagenti e catalizzatore è tale che i reagenti alimentati siano convertiti quasi completamente, raggiungendo così alte conversioni, ovvero alta quantità di idrogeno prodotto (Figura 24, dx). Per  $Da \geq 10$ , la permeazione dell'idrogeno si esaurisce quasi del tutto nella parte iniziale del MR, raggiungendo un equilibrio di permeazione dettato dall'uguaglianza delle pressioni parziali dell' $\text{H}_2$  ai due lati della membrana e di fatto non sfruttando l'area di membrana ulteriormente a disposizione. Questa condizione è raggiunta tanto prima quanto più alta è la pressione di alimentazione. Tuttavia, mentre un basso  $Da$  implica perdite in termini di reagenti non convertiti e di idrogeno non recuperate, al contrario un  $Da$  molto alto fa sì che parte del MR sia completamente inutilizzato per la permeazione. Di conseguenza un valore unitario di  $Da$  realizza la migliore condizione di funzionamento in quanto tutto il volume di reazione e l'area di membrana a disposizione sono sfruttati ottenendo buone conversioni e alti recuperi di idrogeno.

Alimentando al MR la miscela di syngas (miscela 2 in Tabella 5) la permeazione dell'idrogeno inizia già a  $z=0$ , essendo esso contenuto nell'alimentazione. Di conseguenza, in tal caso non si osserva alcuna contro-permeazione nella zona iniziale del reattore in quanto la pressione parziale della specie nel lato di reazione è sempre maggiore di quella nel lato permeato fino al raggiungimento dell'uguaglianza delle pressioni parziali ai due lati della membrana che implica equilibrio permeativo.

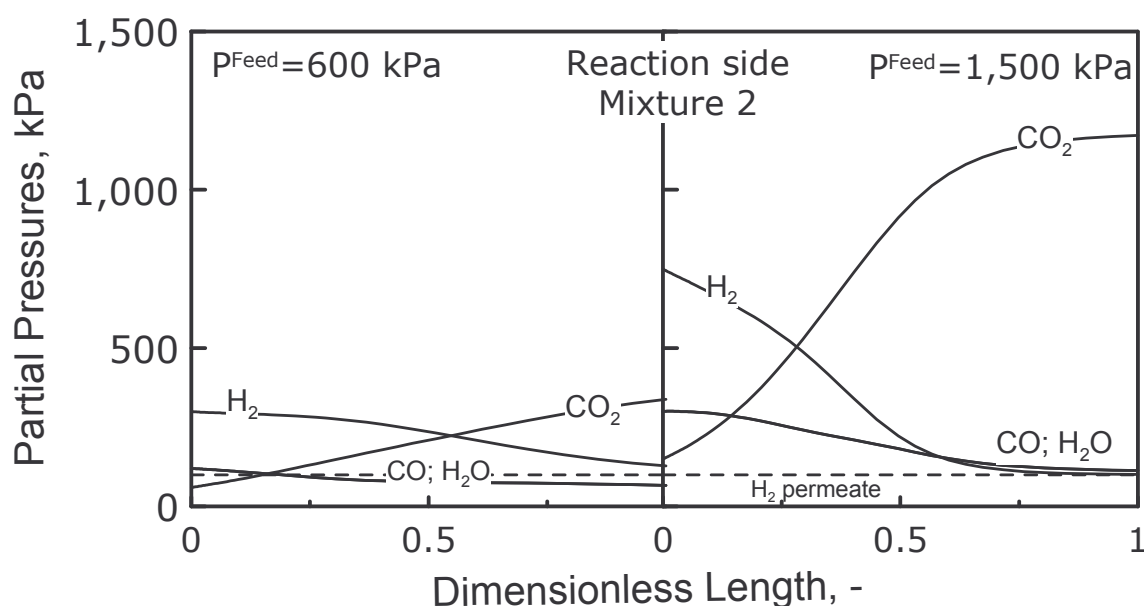


Figura 25 – Miscela 2 – Profili di pressione parziale lato reazione (linee continue) e lato permeazione (linee tratteggiate) calcolati in funzione della lunghezza adimensionale del reattore, a due differenti valori di pressione, 600 e 1,500 kPa. Temperatura del forno=280°C. Pressione di permeato=100 kPa.  $Da=1$ .

Contemporaneamente alla riduzione del profilo della pressione parziale dell'idrogeno nel lato reazione, si verifica un aumento del profilo di CO<sub>2</sub>, tanto più favorito dalle alte pressioni di reazione. Infatti, mentre a 600 kPa, l'uguaglianza delle pressioni parziali dell'H<sub>2</sub> è raggiunta solo all'uscita del MR, a 1,500 kPa essa si verifica già a metà della lunghezza del reattore, sebbene la reazione continui, come deducibile dal lento aumento della pressione parziale della CO<sub>2</sub> fino alla fine del MR.

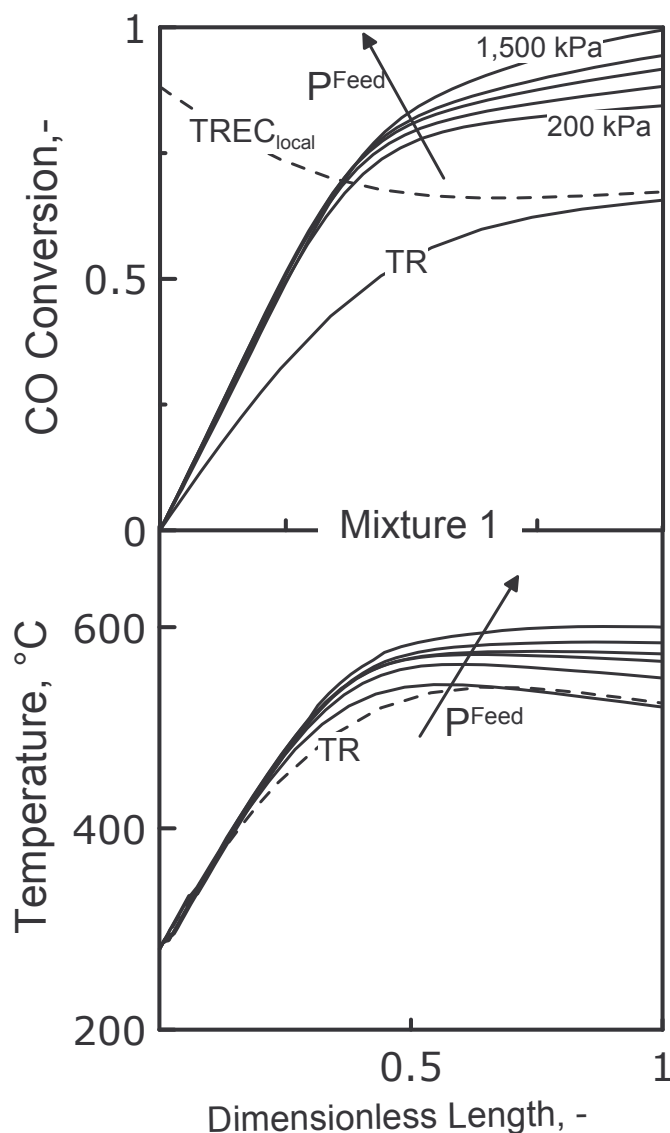


Figura 26 – Miscela 1 – Profili di Conversione di CO e profili di temperatura in funzione della lunghezza adimensionale, a differenti valori di pressione di alimentazione. Temperatura del forno = 280°C.  $Da=1$ . Pressioni di alimentazione=200; 400; 600; 800; 1,000; 1,500 kPa.

Pertanto l'effetto positivo della pressione si concretizza non solo nel maggior recupero dell'idrogeno presente nell'ambiente di reazione, quanto nell'ottenere una corrente di retentato compressa e concentrata in  $CO_2$  (ca. 80%). Questo rappresenta un notevole vantaggio se confrontato con quanto ottenibile in un TR dove, in caso di conversione completa dei reagenti, si può al massimo avere una corrente di  $CO_2$  concentrata al 50%. La

corrente di retentato proveniente dal MR risulta quindi più concentrata e compressa e non richiede ulteriori stadi di compressione/separazione per il suo recupero. La conversione di CO ed il recupero di H<sub>2</sub> rappresentano le variabili di maggior interesse per lo studio delle prestazioni di un reattore per la produzione di idrogeno.

Confrontando i profili di conversione del MR con quelli di un TR, alle stesse condizioni operative (Figura 26), si osserva che la conversione ottenuta con l'MR è sempre maggiore di quella del TR ed aumenta lungo il reattore. Inoltre, ad un aumento di pressione che non influenza in alcun modo i risultati del TR, nel MR corrispondono maggiori conversioni che sono raggiunte prima tanto più alta è la pressione di alimentazione, a causa dell'effetto promotore che quest'ultima esercita sulla permeazione dell' H<sub>2</sub>.

Per confronto, nella stessa figura è riportata la conversione di equilibrio per il TR (TREC), calcolata alla temperatura corrispondente ad ogni ascissa, prendendo come riferimento il profilo di temperatura del TR (Figura 26). I profili di temperatura, riportati nella parte inferiore della figura, aumentano nella prima parte del MR, per poi ridursi a causa del fatto che il calore scambiato è maggiore di quello scambiato per reazione. Si osserva quindi un massimo di temperatura seguito da una curva la cui pendenza dipende dalla corrispondente curva di conversione, ovvero dal calore generato per reazione. La temperatura, infatti, si riduce quando la conversione raggiunge un plateau ed il comportamento è analogo sia nel caso in cui sia alimentata la miscela 1 che in quello in cui si alimenti la miscela 2 (Figura 27).

In quest'ultimo caso il TR mostra una conversione molto bassa, a causa dei limiti termodinamici imposti dal fatto che nell'alimentazione sono presenti anche i prodotti di reazione (50% H<sub>2</sub>; 10% CO<sub>2</sub>). Nel MR la permeazione dell'idrogeno sposta la reazione verso la formazione di ulteriore prodotto, superando il TREC e permettendo quindi di raggiungere conversioni significativamente più alte (per esempio a 1,500 kPa si ottiene il 95% di conversione contro il 15% del TR in condizioni di equilibrio).

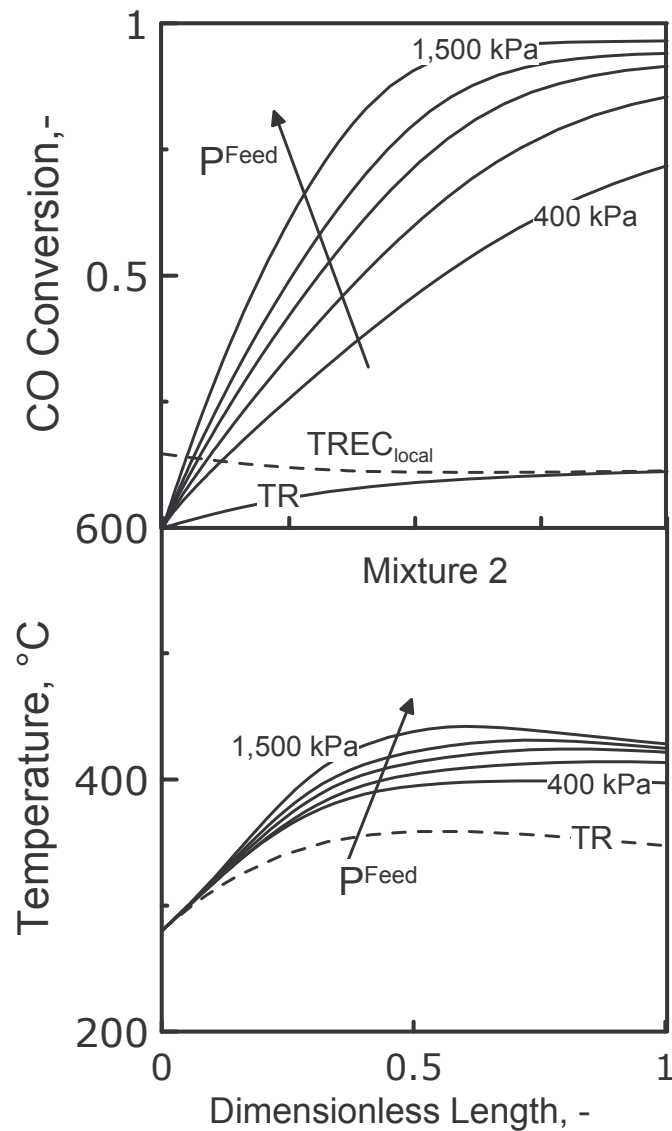


Figura 27 - Miscela 2 – Profili di Conversione di CO e profili di temperatura in funzione della lunghezza adimensionale, a differenti valori di pressione di alimentazione. Temperatura del forno = 280°C.  $Da=1$ . Pressioni di alimentazione=200; 400; 600; 800; 1,000; 1,500 kPa.

Gli effetti di temperatura, pressione e portata di alimentazione su conversione e recupero di idrogeno sono stati analizzati nelle Figura 28- Figura 29 in termini di numero di  $Da$ .

Recovery Index (Capitolo 2, §5.2.1, Eq. (13)). Stimato all'uscita del reattore rappresenta il rapporto tra la quantità di idrogeno permeato rispetto a quello totalmente presente nel MR, sia nel retentato che nel permeato. Esso dà un'indicazione della capacità estrattiva del sistema MR, indicando la quantità di idrogeno che è permeato attraverso la membrana rispetto a quello prodotto per reazione e/o alimentato.

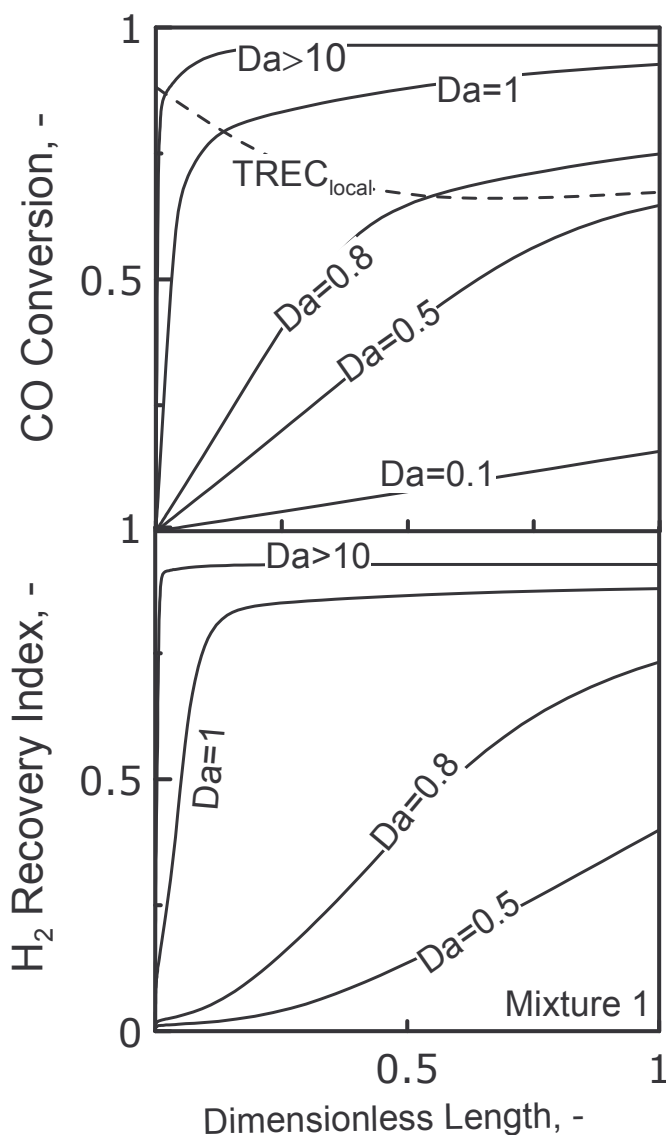


Figura 28 – Miscela 1 - Profili di Conversione di CO e dell'H<sub>2</sub> Recovery Index in funzione dell'ascissa adimensionale per differenti valori di  $Da$ . Temperatura del forno = 280°C. Pressione di alimentazione = 1,000 kPa.

Sia la conversione che il recupero, espresso in termini di  $RI$  (Eq. (13)), mostrano profili crescenti fino al raggiungimento di un plateau, che avviene più o meno velocemente a seconda del valore di  $Da$ . Un alto  $Da$ , infatti, favorisce alte conversioni (ca. 97%) e quindi un'alta produzione di  $H_2$  che si traduce in alti  $RI$  (ca. 90%). Al contrario, per bassi valori del numero di Damkolher, minore è la quantità di  $H_2$  è prodotto dalla reazione, essendo il tempo di riempimento lo stadio limitante, e quindi i valori di  $RI$  sono bassi.

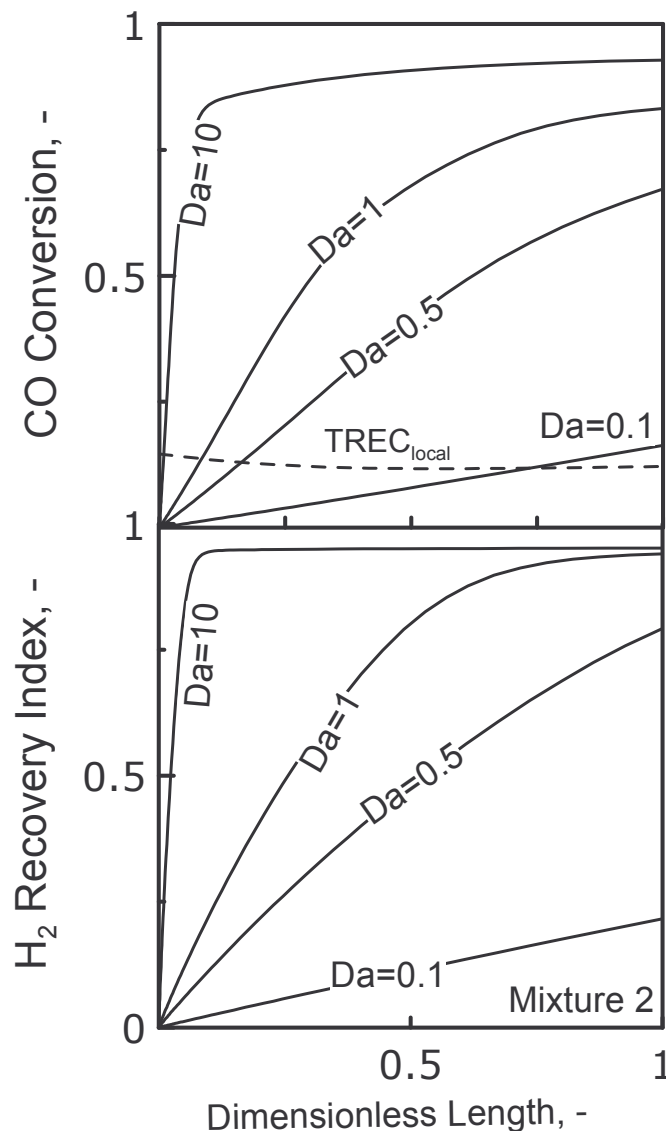


Figura 29 – Miscela 2 - Profili di Conversione di CO e dell' $H_2$  Recovery Index in funzione dell'ascissa adimensionale per differenti valori di  $Da$ . Temperatura del forno = 280°C. Pressione di alimentazione = 1,000 kPa.



I risultati ottenuti a  $Da \geq 10$  non si discostano molto da quelli ottenuti a  $Da$ , sebbene ci sia una differenza di circa il 5% di ulteriore conversione e  $RI$  per il primo caso. Tuttavia, a prima valutazione, si ritiene che questo guadagno non sia tale da giustificare di lavorare a  $Da=10$  che significa un volume di reazione 10 volte maggiore.

Quando si alimenta la miscela 1 al MR, al contrario, si riesce ad ottenere una conversione al massimo 1.5 volte maggiore del corrispondente TREC, le differenze tra la conversione ottenuta nel MR e nel TR risultano significative quando si alimenta la miscela industriale di syngas (Figura 29). In tal caso infatti la conversione del MR è 4-5 volte maggiore del TREC, arrivando fino all'85% per  $Da=1$ . Ciò implica, di conseguenza, più alti recuperi di idrogeno di quelli ottenuti alimentando la miscela 1. Questo è confermato anche dalla Figura 30 che riporta l'andamento dei profili di forza spingente lungo il reattore, per differenti  $Da$ . Nel caso della Miscela 1, poiché a  $z=0$  non c'è  $H_2$  nel lato retentato, mentre esso è presente come sweep nel lato permeato, i profili mostrano un andamento inizialmente negativo ( $-316 \text{ Pa}^{0.5}$ ) che indica contro-permeazione.

I profili diventano positivi quando la pressione parziale di  $H_2$  lato retentato è maggiore di quella nel permeato. Per  $Da \geq 1$  è individuabile un massimo di forza spingente, che si realizza tanto prima quanto maggiore è  $Da$ . Un alto valore di questo numero adimensionale, infatti, fa sì che la reazione si esaurisca nella prima parte del MR. Di conseguenza, l' $H_2$  prodotto risulta concentrato nella prima parte del MR e la permeazione è massima in questa parte del reattore, completandosi velocemente fino al raggiungimento della condizione di equilibrio di permeazione. A  $Da$  molto basso ( $Da=0.1$ ), l' $H_2$  prodotto presente nel retentato non raggiunge valori di pressione parziale tali da superare la condizione di contro-permeazione, facendo lavorare l'MR in condizioni di malfunzionamento.

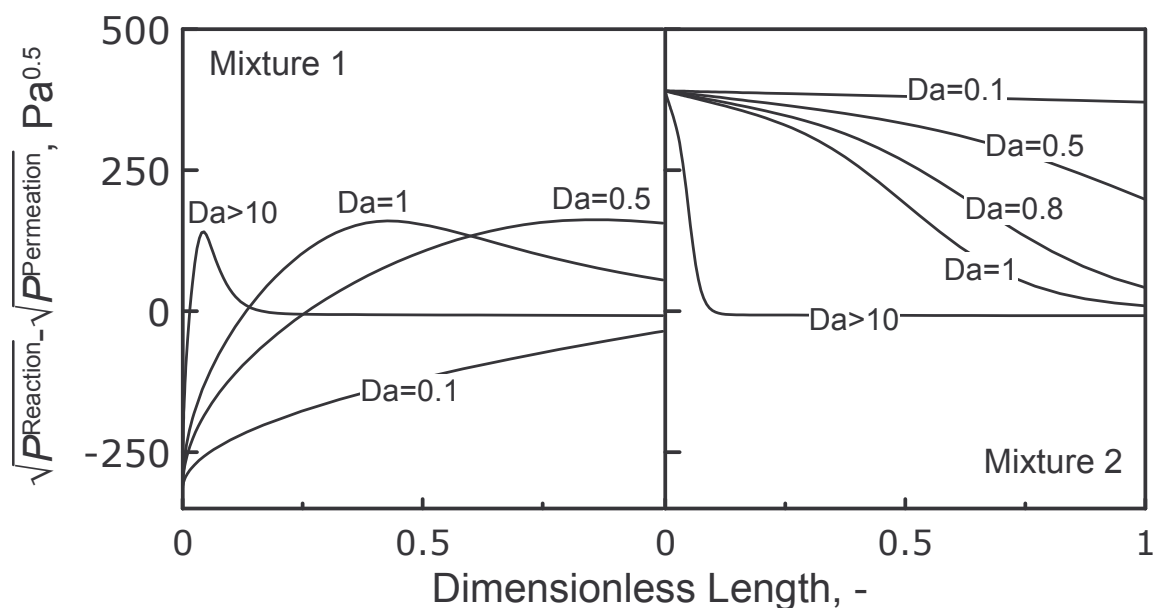


Figura 30 – Profili della forza spingente alla Sievert in funzione della lunghezza adimensionale, per differenti valori di  $Da$ . Temperatura del forno = 280°C. Pressione di alimentazione = 1,000 kPa.

Quando l'MR viene alimentato con la miscela 2, i profili di forza spingente sono sempre positivi per ogni valore di  $Da$ . Non si registra, infatti, in nessun caso contro-permeazione a causa dell'alto contenuto di idrogeno in alimentazione, che consente di avere una forza spingente sempre positiva anche a  $Da$  molto bassi (0.1). In tali condizioni, l'MR opera ad una velocità spaziale molto alta rispetto alla velocità di reazione e, quindi, la frazione di idrogeno rimossa dall'ambiente di reazione è bassa (Figura 29). Un più alto  $Da$ , implica al contrario che la corrente alimentata permanga nel reattore un tempo sufficiente da permettere in maniera quasi completa la conversione dei reagenti e la permeazione dell' $H_2$ . Le simulazioni proposte sono state sviluppate in un range di temperatura compreso tra 220-320°C, considerando un reattore dotato di catalizzatore di bassa-media temperatura (per esempio, CuO/ZnO based). La Figura 31, riporta la conversione di CO e RI (calcolati all'uscita del MR) per la Miscela 1, nel range di temperatura indicato, a vari valori di pressione di alimentazione.

Sia nel caso del MR che del TR, la conversione mostra un andamento crescente a basse temperature, in accordo con la cinetica di reazione che risulta favorita al crescere della stessa (Eq.(41)). Successivamente ad un massimo, individuabile tra 250-280°C, si rileva un

trend decrescente dovuto ai limiti termodinamici imposti da una reazione esotermica quale il WGS. La conversione del MR è sempre maggiore di quella del TR, essenzialmente a causa del positivo effetto che la pressione di reazione esplica indirettamente sulla reazione, promuovendo la rimozione dell' $H_2$  dall'ambiente di reazione.

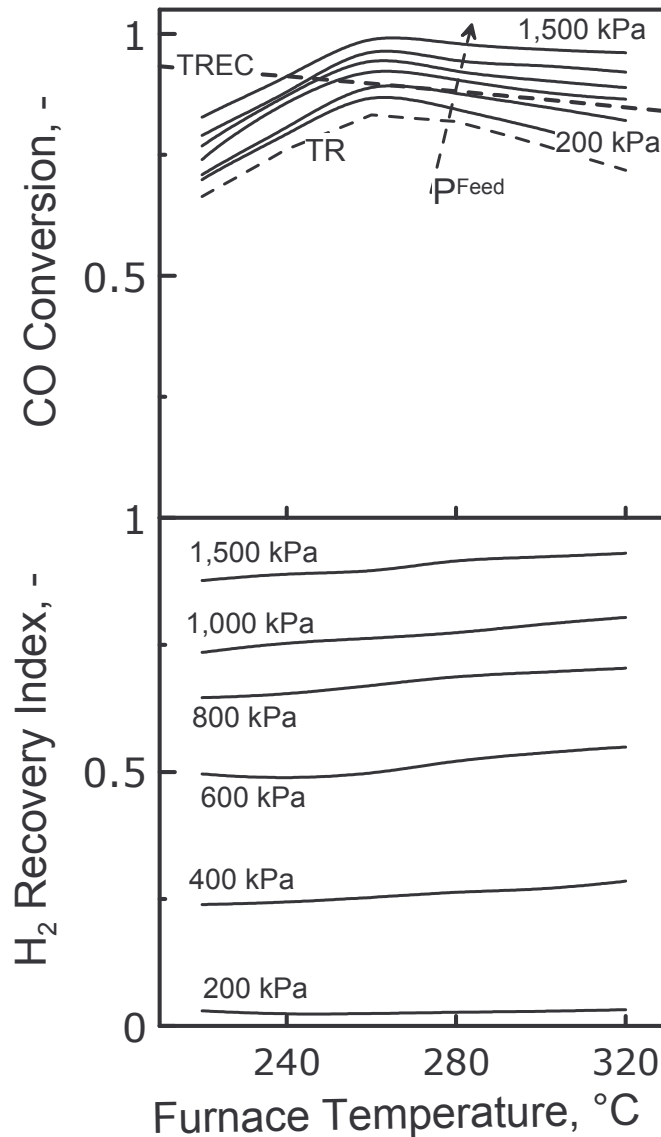


Figura 31 – Miscela 1 - Conversione di CO e H<sub>2</sub> Recovery Index in funzione della temperatura del forno a differenti pressioni di alimentazione.  $Da=1$ .

Di conseguenza, la massima conversione del CO può essere ottenuta a più basse temperature e più alte pressioni. Inoltre, in tutto l'intervallo di temperatura investigato, i

più alti valori di  $RI$  sono ottenuti alle più alte pressioni di reazione il cui valore condiziona anche il valore di temperatura in corrispondenza del quale le curve di  $RI$  raggiungono un plateau. Questo plateau indica la massima quantità di idrogeno recuperabile in definite condizioni operative, ed il suo raggiungimento è tanto più veloce alle alte temperature e pressioni, essendo entrambe queste variabili promotrici della permeazione.

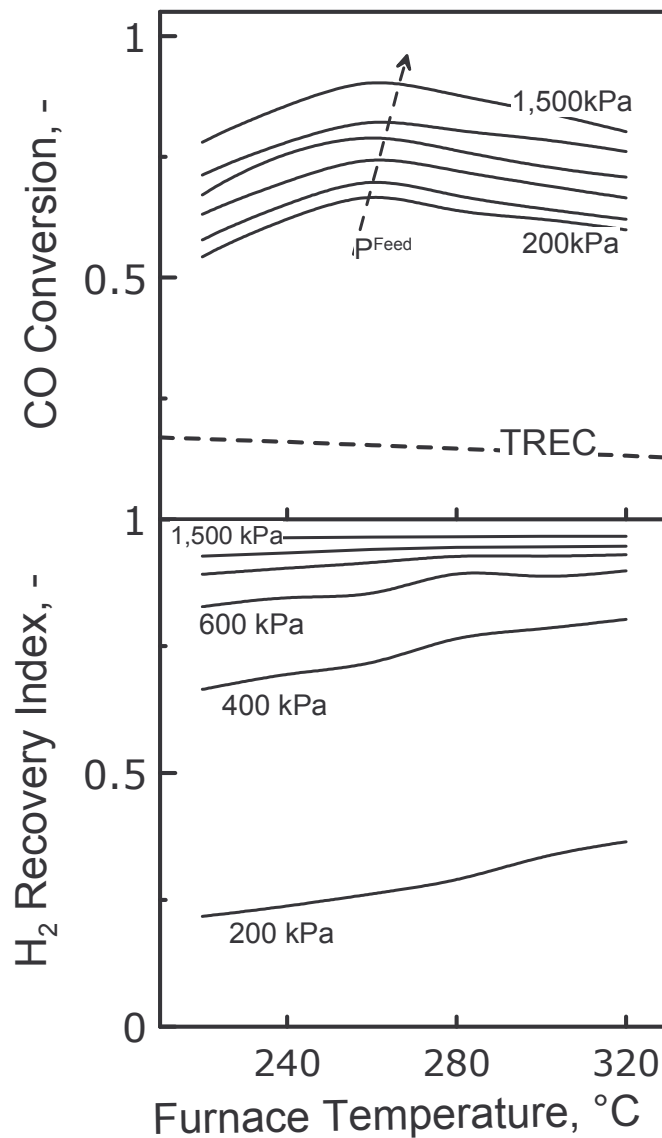


Figura 32 - Miscela 2 - Conversione di CO e H<sub>2</sub> Recovery Index in funzione della temperatura del forno a differenti pressioni di alimentazione.  $Da=1$ .

Analogo andamento a quello descritto precedentemente per la Miscela 1, è mostrato in Figura 32 per la Miscela 2. La conversione di CO è di molto superiore al *TREC*, a tutte le temperature investigate. Tuttavia, i recuperi di idrogeno risultano maggiori rispetto quelli ottenuti alimentando solo reagenti. Ciò in virtù del fatto che l'idrogeno è già in parte alimentato e questo favorisce la permeazione già a  $z=0$ . Inoltre, il raggiungimento del plateau di *RI* avviene già alle più basse temperature quando si lavora ad alte pressioni, in quanto quest'ultima variabile responsabile della forza spingente favorisce fortemente la permeazione dell' $H_2$ .

### 4.1.3 Confronto della performance di un reattore a membrana di Pd/Ag con uno dotato di membrana di silice.

Le prestazioni di un MR dipendono strettamente dal tipo di membrana utilizzata. Come ampiamente illustrato nel Capitolo 2, l'impiego di una membrana densa a base di Pd permette di ottenere una corrente di permeato completamente pura in idrogeno, poiché esso permea attraverso questo tipo di membrana con selettività infinita rispetto agli altri gas. Tuttavia, tra gli svantaggi connessi a questo tipo di membrana c'è la bassa permeabilità nel range di temperature tipico della reazione di WGS (220-320°C). Al contrario, le membrane di silice, così come la maggior parte delle membrane porose, mostrano, alle stesse temperature, maggiori flussi permeanti sebbene una selettività finita verso l'idrogeno rispetto alle altre specie. Ciò implica chiaramente maggiori recuperi di idrogeno nel permeato, la cui purezza però dipende dalle proprietà selettive della membrana.

In questo paragrafo è mostrato un confronto tra le prestazioni di un Pd-Ag MR e quelle di un MR dotato di membrane di silice supportata su acciaio poroso. La **Tabella 6** riporta le caratteristiche di entrambi i tipi di membrana considerati nelle simulazioni.

Tabella 6–Caratteristiche delle membrane considerate nelle simulazioni

<b>Tipo di Membrana</b>	<b>Pd-Ag auto-supportata</b> <i>(Scura et al. 2005 [102])</i>	<b>Silice supportata su acciaio poroso</b> <i>(Brunetti et al. 2007 [107])</i>
Spessore	60 microns	6 microns (SiO <sub>2</sub> ) 1.5 mm (supporto)
Permeanza di H <sub>2</sub>	1.3 mmol/m <sup>2</sup> s Pa <sup>0.5</sup>	6.2 mmol/m <sup>2</sup> s Pa
Selettività, -		
H <sub>2</sub> /CO	∞	30
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>		25
H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O		20

[107] Brunetti A., Barbieri, G., Drioli, E., Granato T., Lee K.- H., “A porous stainless steel supported silica membrane for water gas shift reaction”, Chemical Engineering Science 2007. (In press-Doi:10.1016/j.ces.2007.01.054)

In Figura 33 si confrontano i risultati ottenuti con i due diversi MR in termini di conversione del CO, quando si alimenta una miscela equimolare costituita esclusivamente da reagenti. Per entrambi i casi, le curve di conversione crescono progressivamente lungo il reattore fino al raggiungimento di un plateau, il cui valore dipende dal  $Da$ . A parità di temperatura, un alto  $Da$  implica un miglioramento in termini di conversione, che risulta però pressoché nullo per valori di  $Da > 10$ . Tuttavia, mentre nel caso della membrane a base di Pd l' $H_2$  è la sola specie permeante attraverso la membrana, la membrana di silice permette la permeazione anche delle altre specie presenti nell'ambiente di reazione. Questo fatto, se da un lato migliora la conversione a causa dell'allontanamento dei prodotti dall'ambiente di reazione, dall'altro la intacca in quanto anche parte dei reagenti permeano attraverso la membrana e di conseguenza si riduce il tempo di contatto tra reagenti e catalizzatore. A parità di  $Da$ , il reattore a membrana di Pd-Ag permette quindi di ottenere conversioni maggiori.

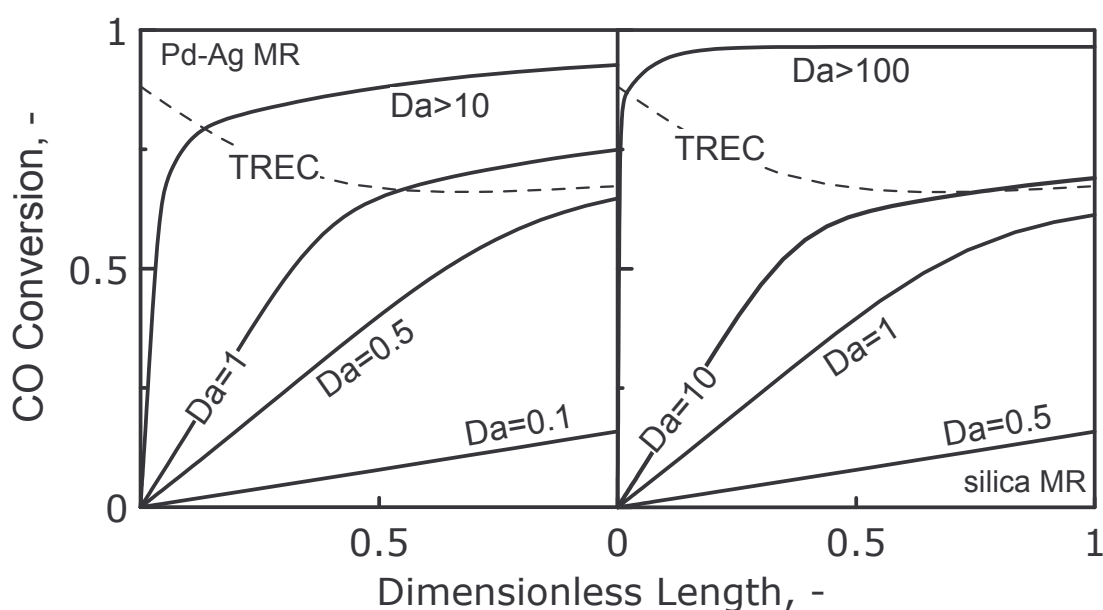


Figura 33 – Conversione di CO in funzione della lunghezza adimensionale, per differenti valori di  $Da$ . Temperatura del forno=280°C; Pressione di alimentazione = 1,000 kPa

Così come la conversione, anche  $RI$  cresce lungo il reattore fino a raggiungere un plateau più o meno alto a seconda del valore di  $Da$  (Figura 34). Il recupero, infatti, dipende

strettamente dalla conversione e un alto  $Da$  consentendo il raggiungimento di alte conversioni, favorisce anche  $RI$ . Tuttavia, a parità di  $Da$ , il recupero del MR con membrana di Pd-Ag è sempre inferiore a quello del MR con la membrana porosa, a causa dei maggiori flussi permeanti che quest'ultima permette di avere.

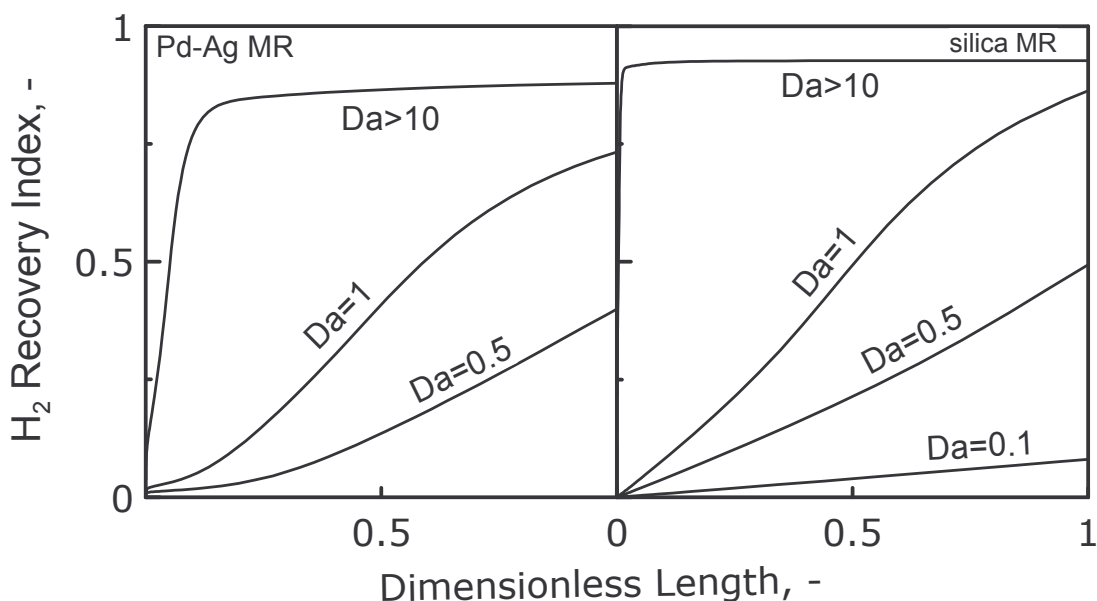


Figura 34 –  $H_2$  RI in funzione della lunghezza adimensionale, per differenti valori di  $Da$ .  
Temperatura del forno=280°C; Pressione di alimentazione = 1,000 kPa

L'aumento di pressione mostra un effetto sempre positivo sia sulla conversione del CO che sul recupero di idrogeno nel caso di Pd-Ag MR, favorendo la permeazione del solo  $H_2$  attraverso la membrana. Inoltre, ad un aumento del recupero di  $H_2$  corrisponde lo spostamento della reazione verso maggiori conversioni (Figura 35 –A).

Nel caso di MR dotati di membrana porosa l'effetto della pressione è strettamente correlato alle selettività della membrana nei confronti delle varie specie presenti nel volume di reazione. All'aumentare della pressione, infatti, la conversione mostra un andamento prima crescente e poi decrescente, in virtù del fatto che l'incremento della pressione sebbene favorisca la rimozione dell' $H_2$  dal retentato, spostando così la reazione verso la formazione di ulteriore prodotto, tuttavia esso agevola anche la permeazione dei reagenti



che, allontanandosi dall'ambiente di reazione, provocano una riduzione dei tempi di contatto reagente – catalizzatore, con conseguente effetto negativo sulla conversione.

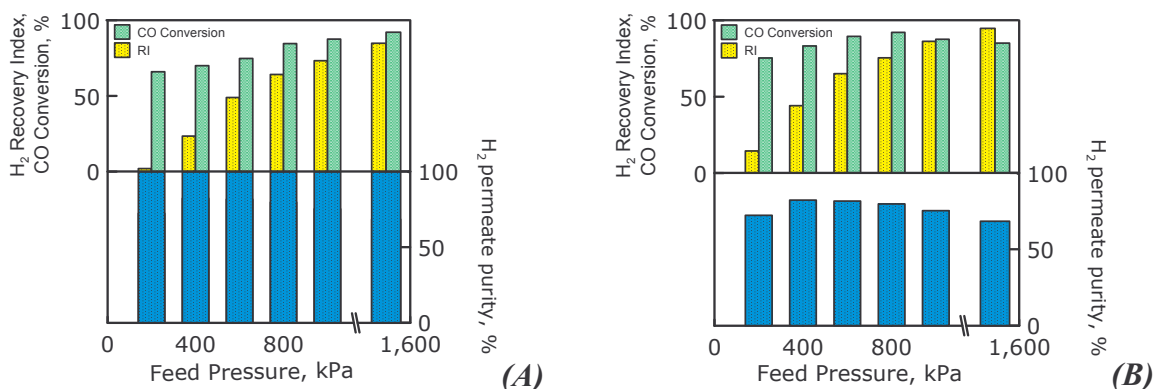


Figura 35 – H<sub>2</sub> RI, conversione di CO e purezza del permeato in funzione della pressione di alimentazione, per i due tipi di MR: Pd-Ag MR (A); Silica MR (B). Temperatura del Forno=300°C.  $Da=1$ .

Ad alte pressioni quindi, utilizzando la membrana di silice, si otterranno conversioni inferiori a quelle del reattore a membrana di Pd-Ag, seppur con maggiori RI (Figura 35 – B). È da considerare, inoltre, che la corrente di permeato recuperata non è pura bensì ricca in idrogeno la cui purezza decresce all'aumentare della pressione a causa dell'agevolata permeazione di tutte le specie. Ciò significa ulteriori carichi di separazione per la purificazione della corrente di H<sub>2</sub> previo suo uso in PEMFC.

Analizzando i risultati in termini di Volume Index (Figura 36) appare immediato il vantaggio dell'uso del MR ed in particolare di uno dotato di membrana di Pd-Ag a selettività infinita verso l'H<sub>2</sub>.

**Volume Index (VI)**, definito come il rapporto tra il volume di reazione richiesto in un MR e quello di un TR per raggiungere un dato valore di conversione, a fissate condizioni operative (Capitolo 2., §2.6.1).

Per raggiungere un valore di conversione fissato (per esempio 90%TREC), il volume del reattore a membrana rispetto a quello di un TR, a parità di condizioni operative, si riduce ad ½ utilizzando la membrana di silice con selettività H<sub>2</sub>/CO=30, ed ad 1/3 con la

membrana di Pd-Ag. Risulta quindi significativo il vantaggio in termini di ridotti volumi di impianto con conseguente riduzione della quantità di catalizzatore da utilizzare per ottenere un fissato risultato.

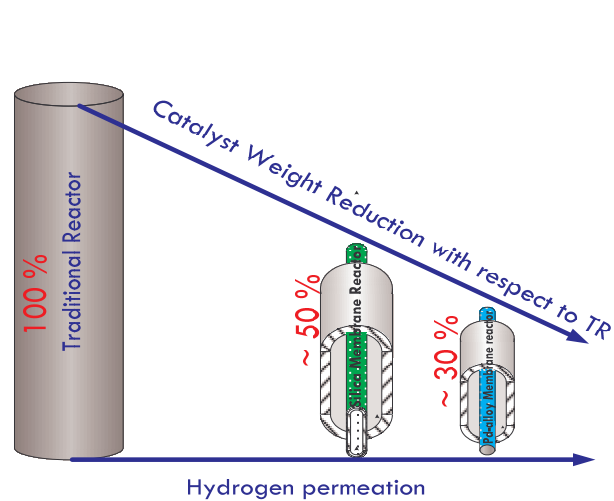


Figura 36 – Volume Index in funzione delle proprietà permeative della membrana.

***Capitolo V – Impianto integrato a membrana  
per la produzione di idrogeno: analisi  
sperimentale***

## Introduzione

In questo capitolo sarà affrontato lo studio sperimentale di tre soluzioni impiantistiche a membrana per la produzione/purificazione di idrogeno puro per celle a combustibile. Le soluzioni A e B costituiscono gli stadi di upgrading delle correnti provenienti da reformer in quanto in entrambe è presente la reazione di WGS. Esse sono quindi da considerare come una parte di impianto da integrare in impianti industriali già esistenti. La soluzione C costituisce solo lo stadio di purificazione, qualora si preveda di purificare l'idrogeno contenuto in una miscela di syngas, senza far avvenire la reazione di WGS.

- Soluzione A: Impianto integrato a membrana costituito da un reattore a membrana porosa di silice per la reazione di Water Gas Shift con, in serie sulla corrente di permeato uscente dal MR, un purificatore a membrana di Pd-Ag.
- Soluzione B: Impianto integrato a membrana costituito da un solo stadio di reazione/purificazione consistente in un reattore a membrana di Pd-Ag in configurazione combinata per la reazione di Water Gas Shift.
- Soluzione C: Impianto integrato a membrana costituito solo da un purificatore a membrana di Pd-Ag, a cui è alimentata la miscela di syngas.

Per le tre soluzioni impiantistiche proposte è stata effettuata l'integrazione con una PEM-FC analizzando la performance dell'intero sistema.

L'analisi sperimentale è stata condotta analizzando dapprima le prestazioni dei singoli componenti dell'impianto, successivamente la performance dell'intero sistema integrato.

In particolare, per quanto concerne la soluzione A, sono stati studiati i seguenti step:

- Water gas shift in un MR dotato di membrana silice supportata su acciaio poroso
- Purificazione di correnti ricche in H<sub>2</sub> a diversa composizione per mezzo di un purificatore a membrana di Pd-Ag

- Purificazione della corrente di permeato proveniente dal MR, costituita da 80% $H_2$ , 10%  $CO_2$ , 10%  $CO$
- Purificazione diretta di una corrente di syngas (44% $H_2$ , 6%  $CO_2$ , 49%  $CO$ ,  $N_2$  1%), non considerando la presenza a monte del MR (Soluzione C).
- Performance di una PEMFC da 1 W
- Performance dell'impianto integrato

Analogamente, per quanto concerne la soluzione B, sono stati studiati i seguenti step:

- Water gas shift in un MR dotato di membrana di Pd-Ag auto supportata
  - Alimentazione costituita da soli reagenti in rapporto equimolare
  - Alimentazione costituita da una miscela di syngas (44% $H_2$ , 6%  $CO_2$ , 49%  $CO$ ,  $N_2$  1%, dry), ed acqua, con i reagenti in rapporto equimolare.
- Performance di una PEMFC da 2 W
- Performance dell'impianto integrato MR combinato - PEMFC

Sia nel caso dei reattori a membrana considerati, che nel caso del purificatore, la forza spingente promotrice della permeazione è stata assegnata alla pressione di alimentazione, mantenendo la pressione di permeato a 100 kPa.

Poiché, infatti, in letteratura (Capitolo 3), la funzione promotrice della permeazione assegnata alla presenza di sweep gas è stata ampiamente studiata, si è scelto di focalizzare particolare attenzione verso una nuova scelta progettuale che permette di lavorare con impianti di dimensioni inferiori ed allo stesso tempo di non contaminare la corrente di permeato con specie estranee al processo (per maggiori dettagli Capitolo 2, §2.5.1).

## 5.1 Impianto integrato a membrana – Soluzione A e Soluzione C

La soluzione A, per l'upgrading della corrente proveniente da reformer, prevede un impianto integrato costituito dai seguenti stadi di reazione/purificazione (Figura 37):

- Reattore a membrana porosa di silice per la reazione di Water Gas Shift
- Purificatore a membrana di Pd-Ag, per la completa purificazione della corrente di permeato proveniente dal MR.
- User finale: PEM-FC

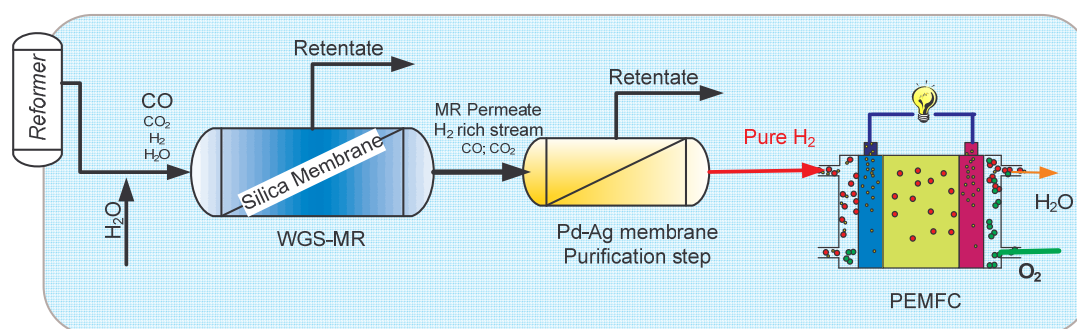


Figura 37 – Schema dell'impianto integrato – soluzione A

Attraverso lo stadio di reazione si procede all'abbattimento della maggior parte del CO presente nella corrente di reformer, ottenendo allo stesso tempo la produzione di ulteriore idrogeno. Al contrario delle membrane di Pd-Ag, le membrane porose presentano notevoli vantaggi in termini di ridotti costi di fabbricazione e manutenzione, alta resistenza termica e assenza di fenomeni di inibizione ed avvelenamento dovuti a specie chimiche presenti nel ciclo produttivo. Tuttavia, la presenza di una membrana porosa permette la permeazione selettiva non soltanto dell'H<sub>2</sub> ma anche delle altre specie presenti nell'ambiente di reazione. Per tale ragione è necessario un ulteriore

stadio di purificazione posto a valle della corrente di permeato del WGS MR, prima di essere alimentato ad una PEMFC. Come stadio di purificazione si è scelto di impiegare un modulo a membrana di Pd-Ag, in quanto quest'ultimo assicura l'assoluta purezza della corrente di idrogeno permeato.

La soluzione C, propone l'opzione in cui lo stadio di reazione non sia presente, alimentando direttamente la corrente di syngas al modulo per la purificazione. Questo tipo di impianto ha comunque il limite di non abbattere il CO presente nella corrente di syngas, ma solo di purificare l'idrogeno prima che sia alimentato alla PEMFC.

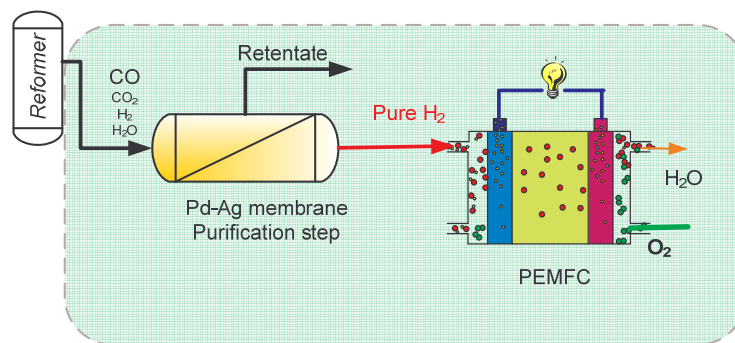


Figura 38 – Schema dell'impianto integrato – soluzione C

In entrambe le soluzioni proposte e per tutti gli stadi di cui esse sono costituite, si è posta particolare attenzione all'effetto della sola pressione di alimentazione come forza spingente per la permeazione, senza l'impiego di gas di sweep.

### 5.1.1 Reazione di WGS in un reattore dotato di membrana di silice

#### Apparato sperimentale

Di seguito si riportano i risultati sperimentali per la reazione di WGS condotta in un reattore dotato di membrana piana di silice supportata su acciaio poroso, utilizzando un catalizzatore di media temperatura a base di CuO-CeO<sub>2</sub> e lavorando in un intervallo di temperatura pari a 220-290°C, e con pressioni di reazione fino ad un massimo di 600 kPa.

L'apparecchiatura sperimentale utilizzata per le misure di permeazione e di reazione è mostrata in Figura 39.

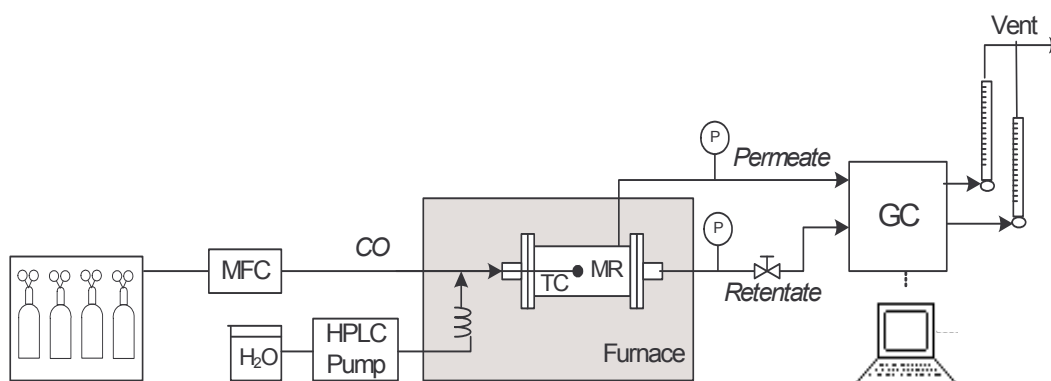


Figura 39– Apparecchiatura sperimentale

La membrana, collocata in un modulo piano di acciaio (Figura 40), divide quest'ultimo in due zone separate. Nella zona opposta a quella in cui è esposto lo strato separativo della membrana, è depositato il catalizzatore in pellets. Il modulo di acciaio contenente la membrana è stato posto in un forno ad alta temperatura (controllato da un PID controller). Attraverso l'ausilio di un mass flow controller (Brooks Instrument 5850S) è stata controllata la portata di alimentazione del gas e mediante una pompa Dionex per HPLC è stata gestita la portata di acqua, trasformata in vapore attraverso una serpentina di riscaldamento posta all'interno del forno. L'uso di flussometri a bolla



ha consentito la misura delle portate delle correnti in uscita dal modulo. La pressione di reazione è stata controllata con un back pressure controller (BPC Swagelok). L'analisi delle composizioni delle correnti in uscita dal modulo è stata effettuata con un Gas Cromatografo (Agilent 6890).

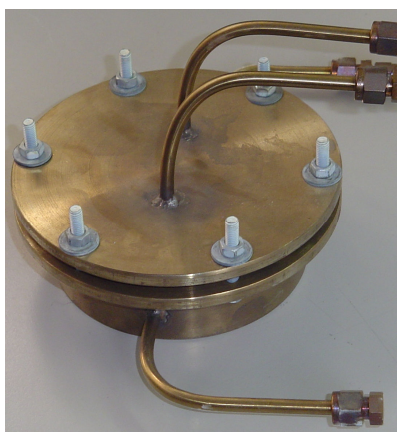


Figura 40 – Modulo di acciaio poroso in cui è allocata la membrana.

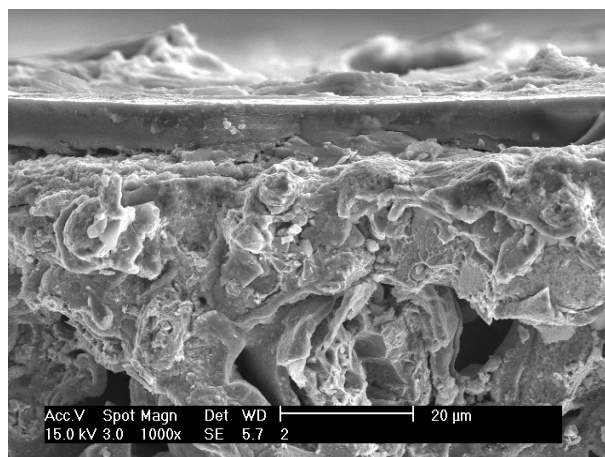


Figura 41 – Immagine SEM della sezione della membrana composta di SiO<sub>2</sub> [108]

#### Membrana di silice supportata su acciaio poroso

La Figura 41 mostra la foto SEM, della sezione della membrana di silice supportata su acciaio poroso, preparata nei laboratori del KRICT-KOSEF (Corea del Sud) con la tecnica del “soaking rolling” [108].

Per dare alla membrana maggiore resistenza meccanica è stato usato come supporto un disco di acciaio poroso (SUS 316 – Mott Co., US). Attraverso un primo deposito di xerogel di silice (500 nm) è stata ridotta la dimensione dei macropori del supporto. Successivamente, sotto una pressione di 10 MPa, è stato depositato uno stadio intermedio di  $\gamma$ -allumina, con la tecnica del soaking-rolling. Con questa procedura, il materiale depositato penetra profondamente dentro i pori del supporto, minimizzando il

contatto tra lo strato separativo di silice ed il supporto stesso [108]. Ciò è fondamentale in quanto, con le tecniche di deposizione tradizionali, il contatto tra lo strato selettivo ed il supporto è prevalente. Poiché l'acciaio poroso e i materiali ceramici presentano coefficienti di dilatazione termica diversi, il contatto diretto tra questi due materiali fa sì che dopo pochi cicli termici si generino delle microfratture nello strato selettivo che peggiorano le performance della membrana. Con la tecnica introdotta, lo strato di  $\gamma$ -allumina intermedio tra il supporto e lo strato separativo agisce da barriera alla propagazione delle fratture.

In Figura 41 si osserva, infatti, un sottile strato separativo di  $\text{SiO}_2$ , depositato su uno intermedio di  $\gamma$ -allumina che lo separa completamente dal supporto.

In Tabella 7 sono riepilogate le caratteristiche della membrana.

Tabella 7- Caratteristiche geometriche della membrana

Strato separativo	Tipo	$\text{SiO}_2$
	Spessore, micron	1
	Dimensione media dei pori, nm	<1
	Spessore dello strato di allumina, micron	5
Supporto	Tipo	Porous Stainless Steel 316 disk (Mott Corporation, US)
	Diametro del disco, mm	30
	Spessore, mm	1.5
	Area, $\text{cm}^2$	2.8
	Dimensione media dei pori, nm	500
	Porosità, %	30–40

[108] Lee D.-W., Lee Y.-G., Sea B., Ihm S.-K., Lee K.-H. Improvement in thermal stability of stainless steel supported silica membranes by the soaking–rolling method, *Journal of Membrane Science* 236 (2004) 53–63.

Misure di permeazione

Prima di condurre le misure di reazione sono stati effettuati alcune misure di permeazione per individuare le proprietà permeative della membrana e, in Tabella 8 sono riportate le condizioni operative utilizzate.

Tabella 8- Condizioni operative per le misure di permeazione

Intervallo di Temperatura	220 – 300°C
Intervallo di pressione di alimentazione	100 – 650 kPa
Pressione lato permeato	100 kPa
Gas puri	H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO
Miscela	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 50:50 H <sub>2</sub> :CO = 50:50
Portata molare di alimentazione	5 – 40 cm <sup>3</sup> (STP)/min
Assenza di sweep lato permeato	

Dalle misure di permeazione si osserva un andamento lineare dei flussi con la forza spingente (Figura 42), di conseguenza è possibile assumere un valore costante di permeanza. In tutti i casi il flusso cresce con la temperatura in quanto essa favorisce la permeazione, tuttavia, quello di H<sub>2</sub> risulta circa un ordine di grandezza superiore ai flussi degli altri gas. È importante osservare che per un fissato valore di temperatura i punti si collocano sulla stessa linea interpolante, sia che la misura sia stata fatta con gas puro che in miscela. Ciò indica che sia N<sub>2</sub> che CO non inibiscono in alcun modo la permeazione dell'idrogeno attraverso la membrana e possono essere quindi considerati come inerti per il processo di permeazione.

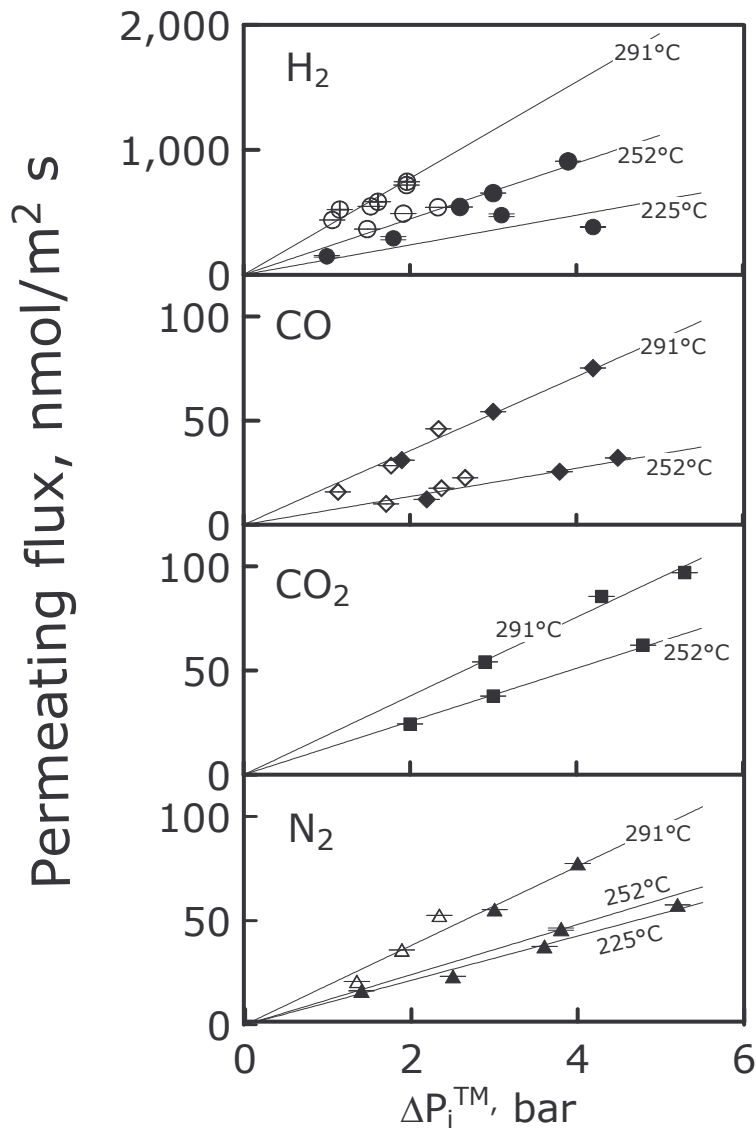


Figura 42 – Flusso permeante di H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> in funzione della rispettiva forza spingente ( $\Delta P_i^{TM}$ ) a differenti temperature. Gas puri (simboli pieni) e miscele (simboli vuoti).

Dopo aver condotto la reazione sono state effettuate ulteriori misure di permeazione per valutare l'eventuale cambiamento delle proprietà della membrana. È stata osservata, infatti, una notevole differenza con i risultati ottenuti prima della reazione, attribuibile sia ad una non completa stabilizzazione della membrana, raggiunta progressivamente durante la reazione, sia a cambiamenti strutturali della membrana stessa dovuti alla

presenza di vapore acqueo [109]. Come confermato da Imai et al. [110], il film separativo di silice, quando è esposto per un certo tempo a vapore acqueo, può subire modifiche strutturali legate alla diminuzione dei gruppi OH che provoca una riduzione della flessibilità del reticolo Si-O con conseguente formazione di microfratture.

Inoltre, il continuo contatto del supporto di acciaio poroso con la corrente di H<sub>2</sub>, determinando una riduzione degli ossidi superficiali, causa ulteriori cambiamenti nella morfologia esterna, provocando microfratture nel layer separativo. Di conseguenza, la formazione di quest'ultime produce un aumento della permeabilità della membrana (Figura 43), riducendone la selettività.

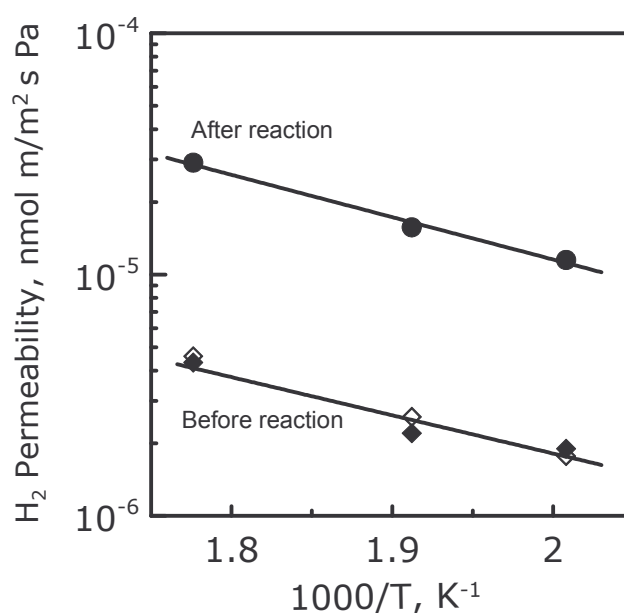


Figura 43 –Permeabilità dell'idrogeno in funzione della temperatura. Gas puro (simboli pieni) e miscela (simboli aperti).

Nelle misure di permeazione precedenti alle misure di reazione, la membrana ha mostrato buone selettività (H<sub>2</sub>/CO e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) nei confronti dell'idrogeno rispetto agli

[109] Kanezashi M., Asaeda M., Hydrogen permeation characteristics and stability of Ni-doped silica membranes in steam at high temperature, *Journal of Membrane Science*, 271, (2006) 86-93.

[110] Imai I., Morimoto H., Tominaga A., Hirashima H., Structural changes in Sol-Gel derived SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> films by exposure to water vapor, *Journal of Sol-Gel science and Technology*, 10, (1997), 45-54.

altri gas, sebbene la permeanza ottenuta non fosse molto alta. In particolare, la migliore selettività è stata quella H<sub>2</sub>/CO a tutte le temperature investigate, vantaggiosa per la separazione dei prodotti dai reagenti durante la reazione, permettendo di ottenere una corrente di permeato ricca in H<sub>2</sub> e povera in CO.

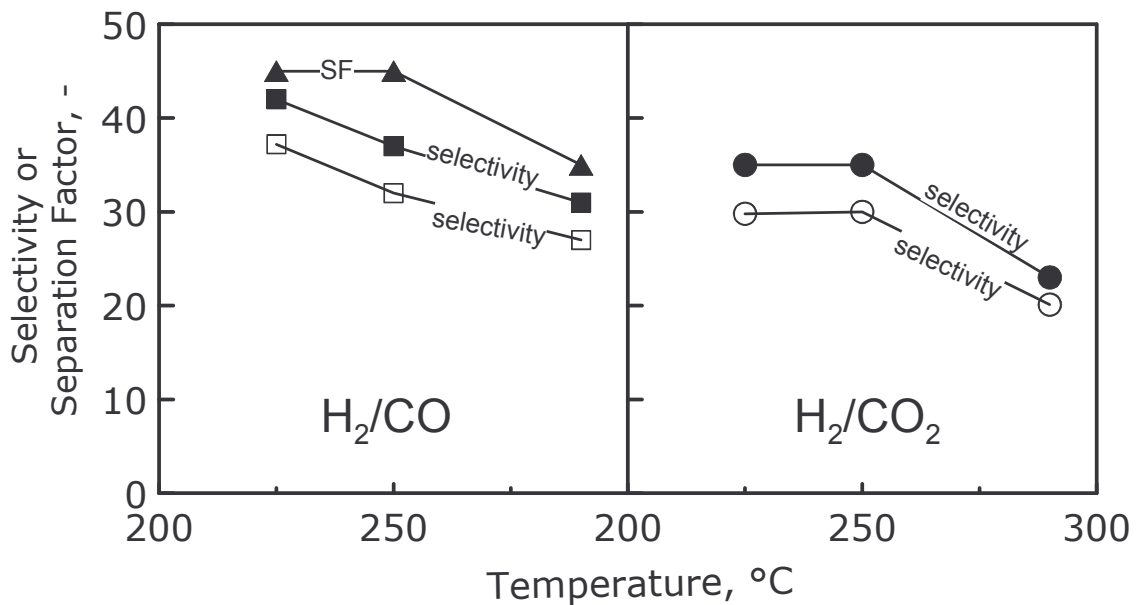


Figura 44 – Selettività e Separation factor (SF) di H<sub>2</sub>/CO e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> misurati in funzione della temperatura prima (simboli pieni) e dopo (simboli vuoti) la reazione.

Figura 44 si riporta inoltre il confronto tra selettività e separation factor (SF-definito come rapporto delle permeanze dei due gas in miscela) nell'intervallo di temperatura considerato. Sebbene i risultati ottenuti in termini di selettività siano buoni, tuttavia i flussi permeanti risultano non molto alti. Ciò è dovuto alla tecnica di preparazione della membrana che, sebbene riduca le microfessure con la presenza di uno stadio intermedio di allumina, tuttavia va migliorata in modo da consentire maggiori flussi permeanti.

Confrontando i risultati ottenuti con alcuni dati di letteratura [111], [112], [113], [114] relativi a misure di permeazione su membrane di silice supportate dello stesso tipo, si osserva un buon accordo dei dati sperimentali per quanto concerne le permeanze sia dell'idrogeno che dell'azoto con i risultati riportati da Lee et al. [112], ottenuti testando una membrana preparata con la stessa tecnica (sol-gel technique) e avente le stesse caratteristiche e la stessa morfologia di quella utilizzata di questa sperimentazione (SiO<sub>2</sub>/Ni/SUS).

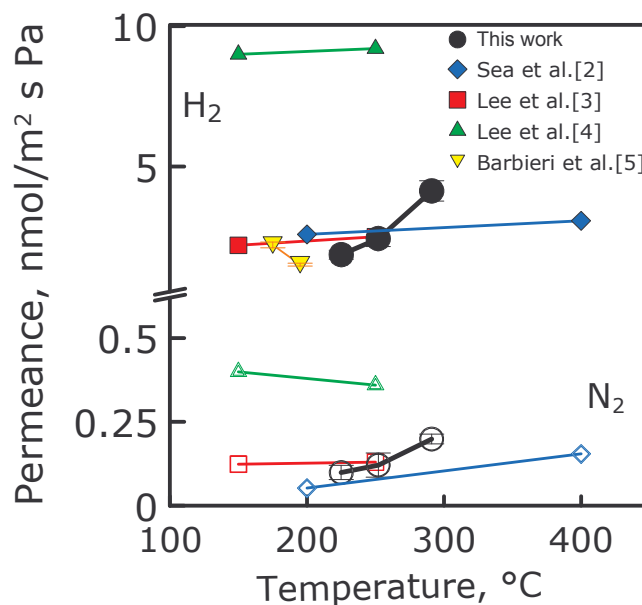


Figura 45 – Permeanza di H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> in funzione della temperatura per differenti membrane. Confronto con dati di letteratura.

[111] Sea B.-K., Watsnabe M., Kuskabe K., Morooka S., Kim S.-S., Formation of hydrogen permselective silica membrane for elevated temperature hydrogen recovery from a mixture containing steam, Gas Separation and Purification, 10, (1996), 187-195.

[112] Lee D.-W., Lee Y.-G., Lee K.-H., Study on the variation of the morphology and separation behavior of the stainless steel supported membrane at high temperature, Journal of membrane science, 220, (2003), 137-153.

[113] Lee D.-W., Lee Y.-G., Sea B.-K., Lee S.-K., Lee K.-H., Improvement in thermal stability of stainless steel supported silica membranes by the soaking-rolling method, Journal of membrane science, 236, (2004), 53-63

[114] Barbieri G., Bernardo P., Drioli E., Lee D.-W., Lee Y.-G., Sea B.-K., Lee S.-K., Lee K.-H., Hydrogen production using membrane reactors, Korean membrane journal, 5, (2003), 68-74.

Una minore corrispondenza è riscontrata con i risultati proposti da Dong-Wook Lee et al. [108] in cui la membrana composita di SiO<sub>2</sub> supportata su acciaio poroso (SiO<sub>2</sub>(polymeric)/SiO<sub>2</sub> colloidal/Ni/SUS) è stata preparata con una tecnica differente dal soaking-rolling, ovvero aggiungendo cluster di SiO<sub>2</sub> polimerico alla matrice colloidale di silice che costituisce il layer separativo per migliorarne le caratteristiche di selettività.

### Misure di reazione

Le misure di reazione sono state condotte sia su un reattore tradizionale che sul reattore a membrana in modo da poter effettuare un confronto tra due diversi tipi di reattore. Le condizioni operative sono riportate in Tabella 9.

Tabella 9- Condizioni operative per le misure di reazione

Intervallo di Temperatura	220 – 300°C
Pressione di alimentazione	200 – 600 kPa
Pressione lato permeato	100 kPa
Rapporto molare dei alimentazione	1
Velocità spaziale	2,000 h <sup>-1</sup>
Portata molare di CO alimentato	60 cm <sup>3</sup> (STP)/min
Assenza di sweep lato permeato	

Nel caso del MR si è scelto di operare in assenza di sweep, utilizzando la pressione di reazione come forza spingente per promuovere la permeazione attraverso la membrana. Poiché in letteratura la funzione promotrice della permeazione assegnata alla presenza di sweep gas è stata ampiamente studiata, si è scelto di focalizzare particolare attenzione verso una nuova scelta progettuale che permette di lavorare con impianti di dimensioni inferiori ed allo stesso tempo di non contaminare la corrente di permeato con specie estranee al processo.



Le misure sul TR sono state effettuate “semplicemente” chiudendo l’uscita del permeato del MR. Al fine di preservare il layer separativo della membrana il catalizzatore è stato impaccato nel lato opposto del modulo. I risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti precedentemente utilizzando un catalizzatore Haldor Thopsoe (Low medium temperature CuO/ZnO) (Figura 46). Poiché il catalizzatore a base di Cerio ha mostrato una positiva dipendenza della cinetica dalle pressione di reazione, al contrario dell’altro che ne è risultato indipendente, si è scelto di utilizzare il catalizzatore Engelhard per la sperimentazione su MR. Alle più basse temperature, laddove la cinetica di reazione è sfavorita, la conversione ha mostrato un andamento crescente. Dopo un massimo, la conversione ha assunto un trend decrescente dovuto ai limiti imposti dalla termodinamica, essendo questa una reazione esotermica.

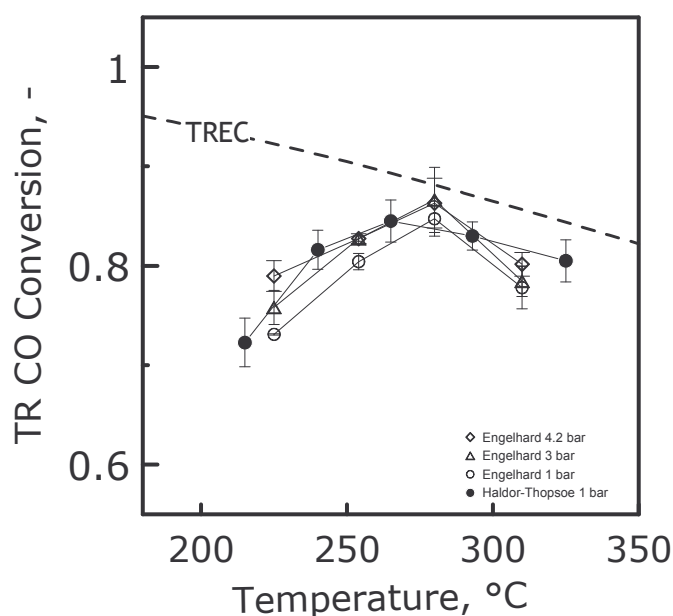


Figura 46 – Conversione del CO in funzione della Temperatura a differenti pressioni di reazione. TREC = Conversione di equilibrio del reattore tradizionale.

In Figura 47 è riportato l’andamento della conversione nel reattore a membrana in funzione della temperatura per differenti valori di pressione di reazione. La conversione ottenuta supera la conversione di equilibrio del TR raggiungendo un massimo in un

intervallo di temperatura di 260-280°C. Tuttavia la curva a 6 bar mostra una conversione inferiore di quella a 4 bar per 280°C. Questo è attribuibile al fatto che l'incremento di pressione di reazione favorendo la permeazione, se da un lato permette una maggiore rimozione dell'idrogeno dall'ambiente di reazione, spostando la reazione verso la formazione di ulteriore prodotto, dall'altro induce anche una maggiore rimozione dei reagenti con conseguente decremento di conversione. Ciò è maggiormente visibile ad alte temperature laddove è maggiormente favorita la permeazione di tutti i gas (Figura 48). Osservando la curva a 225°C, dove la permeazione di tutte le specie è molto bassa, l'effetto positivo dovuto alla rimozione di idrogeno dall'ambiente di reazione prevale, essendo trascurabile il flusso delle altre specie.

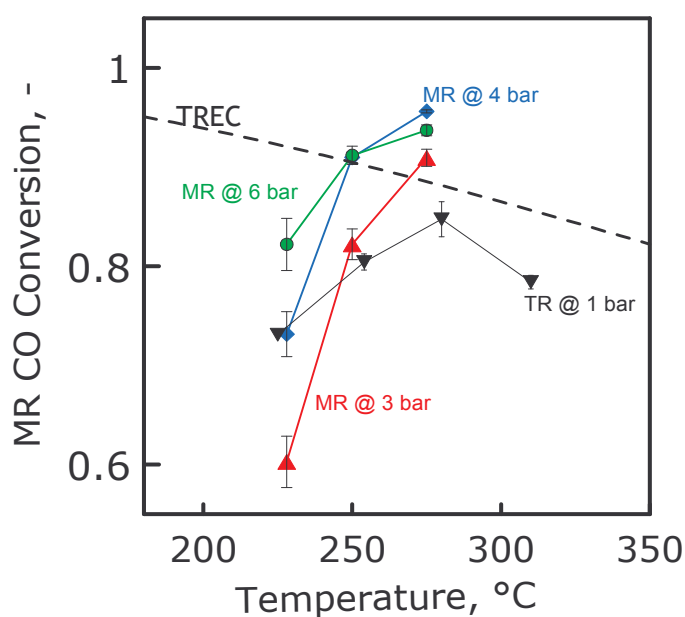


Figura 47 – Conversione del CO per l'MR in funzione della Temperatura a differenti pressioni di reazione.

All'aumentare della temperatura questo effetto va in conflitto con la rimozione dei reagenti dall'ambiente di reazione. È quindi possibile individuare un massimo nella

conversione che deriva dal compromesso tra i due opposti effetti dovuti all'incremento della pressione di reazione. Confrontando la conversione ottenuta in un reattore tradizionale ed in un reattore a membrana la maggiore differenza si registra a 280°C e 4 bar, ottenendo un incremento di circa 10 punti percentuali rispetto alla conversione del TR e di 6 punti percentuali rispetto a quella di equilibrio.

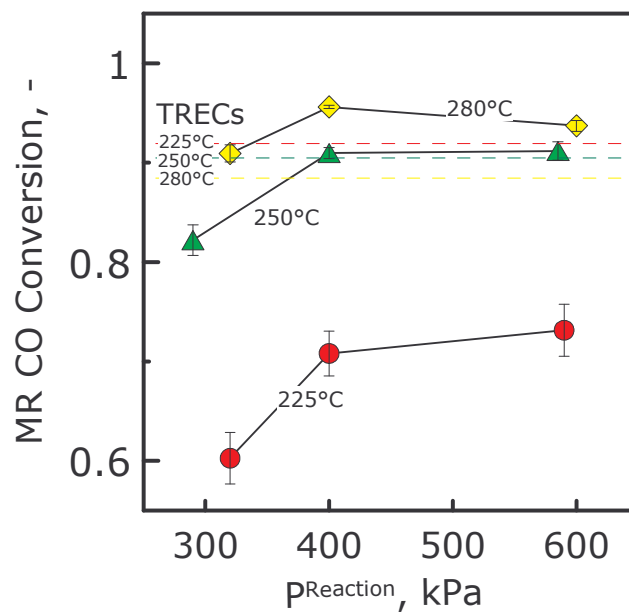


Figura 48- Conversione del CO per l'MR in funzione della pressione di reazione a differenti temperature.

Per valutare la capacità del MR di recuperare idrogeno è stato valutato il Recovery Index (Eq. (13)).

La dipendenza di RI dalla forza spingente, per ciascuna specie, è riportata in Figura 49 in cui sono nettamente distinguibili due zone. La prima, relativa al  $RI_{H_2}$  che è alto per bassi  $\Delta P_i$  e la seconda zona, per CO e CO<sub>2</sub> dove per alti  $\Delta P_i$  sono registrati bassi valori di RI. La prima area è, infatti, tipica delle specie molto permeabili, mentre la seconda è caratteristica di quelle che permeano poco anche a maggiori pressioni parziali. La distribuzione di queste specie conferma il buon funzionamento del reattore a membrana

che raggiunge portate di idrogeno permeato almeno quindici volte maggiori di quelle di CO e CO<sub>2</sub>.

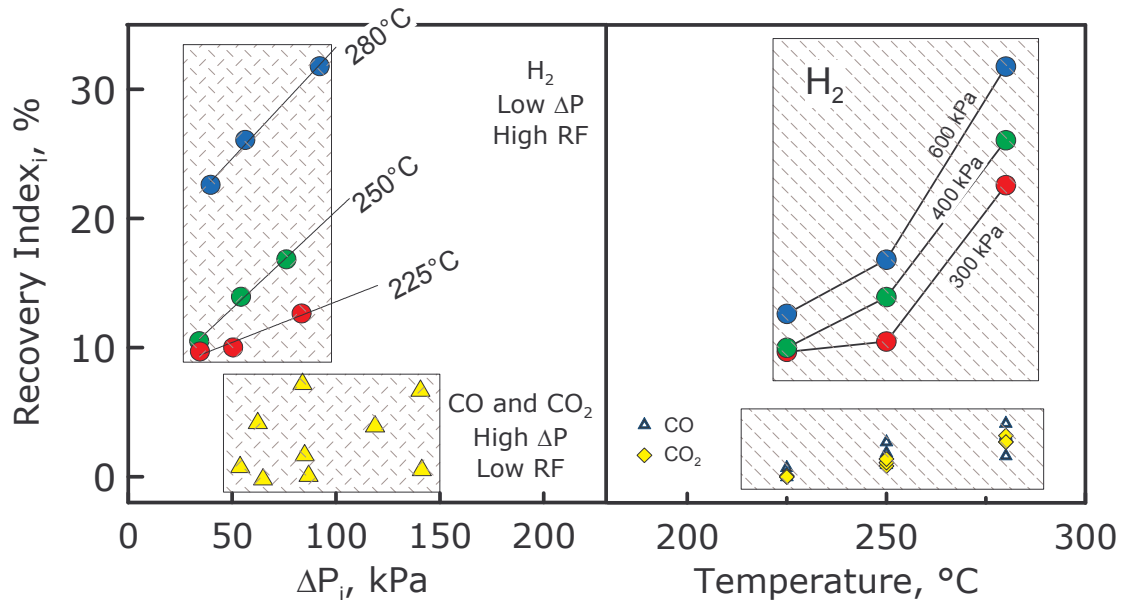


Figura 49 – Recovery Index di ogni specie in funzione della corrispondente forza spingente e della temperatura.

Il contenuto di CO nella corrente di permeato ha un'importanza fondamentale nell'ottica di un suo utilizzo come alimentazione di una PEMFC. Nel caso considerato (Figura 50) esso varia tra 1% e 10% a seconda delle condizioni operative utilizzate. In particolare il livello di CO cresce con la temperatura raggiungendo un massimo a 250°C per tutti i valori di pressione di alimentazione considerati. A basse temperature, infatti, sia la cinetica che la permeazione sono molto lente ed aumentano all'aumentare della temperatura. A più alte temperature entrambi i meccanismi sono favoriti e la conversione di CO cresce, riducendo la quantità di CO nella zona di reazione disponibile alla permeazione ed incrementando quella di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Di conseguenza, la forza spingente di ogni specie cambia in dipendenza della sua percentuale nella corrente di retentato. A 280°C si ottiene la più alta conversione e la forza spingente per CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> è maggiore di quella del CO, riducendo in tal modo la quantità di questa specie nella corrente di permeato. In Figura 50 è possibile, inoltre, apprezzare l'influenza crescente

della pressione di reazione sul livello di CO lato permeato, esso infatti aumenta all'aumentare della forza spingente.

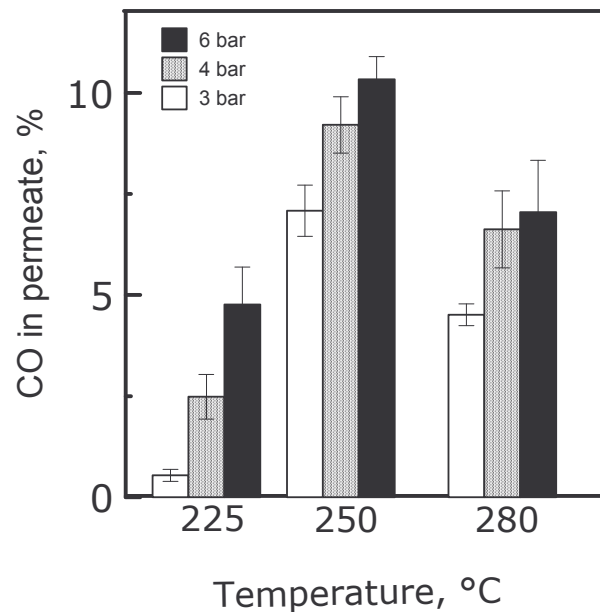


Figura 50 – Contenuto percentuale di CO nella corrente di permeato in funzione della temperatura, per varie pressioni di alimentazione.

Dai risultati ottenuti, essendo la quantità di CO nel permeato superiore ai limiti imposti per alimentare questa corrente ad una PEMFC ( $CO < 10\text{ppm}$ ), è risultato necessario utilizzare un ulteriore stadio di purificazione della corrente di permeato in grado di rimuovere il CO residuo.

In quest'ottica si è pensato di integrare un purificatore dotato di membrana di Pd/Ag commerciale, la quale, mostrando selettività infinita nei confronti di  $H_2$ , permette di ottenere una corrente di permeato "CO free" da poter alimentare alla fuel cell.

### 5.1.2 Stadio di purificazione a membrana di Pd-Ag

La corrente di permeato proveniente dal MR dotato di membrane di silice supportata su acciaio poroso ha mostrato un contenuto di CO fino 10%, mentre un altro 10% è rappresentato dalla CO<sub>2</sub>. Sebbene la presenza di quest'ultima non influenzi in alcun modo la performance di una PEMFC, al contrario di quanto che accade per il CO, tuttavia essa è da tenere in conto nella fase di purificazione della corrente di permeato del MR.

Come stadio di purificazione si è utilizzato un modulo tubolare dotato di membrana di Pd-Ag commerciale autosupportata (Goodfellow 100 microns), le cui caratteristiche sono riassunte in Tabella 10. Figura 51 riporta la sezione della membrana.

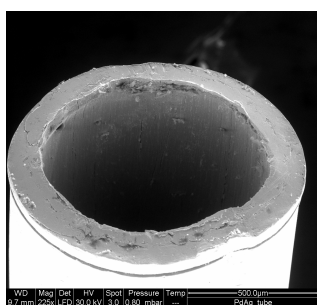


Figura 51 – Foto SEM della sezione della membrana di Pd-Ag.

Tabella 10 – Caratteristiche geometriche della membrana

Tipo di membrane	Pd-Ag - Commerciale (Goodfellow)
Lunghezza	9 cm
Spessore	100 microns
Superficie	2.7 cm <sup>2</sup>

Il modulo a membrana è stato dimensionato in base alle portate di permeato ottenute dal MR, alle varie condizioni operative. Tuttavia, sperimentalmente non si è realizzata il collegamento tra MR e purificatore a causa di una non completa disponibilità di tutta la strumentazione di laboratorio necessaria per la realizzazione dell'intero sistema (essendo necessari tre forni a diversa temperatura). Di conseguenza, il modulo è stato

alimentato da bombola con una corrente di composizione pari a quella tipica del permeato del MR nelle stesse condizioni operative. Poiché anche nel caso del purificatore a membrana di Pd-Ag la forza spingente è la pressione di alimentazione, in teoria, nell'eventuale collegamento di questo con l'MR, la pressione di permeato di quest'ultimo sarebbe dipendente strettamente dalla pressione di alimentazione del modulo. Tuttavia, questo aspetto può essere trascurato se si assume di utilizzare un sistema di controllo opportuno che gestisca la pressione di alimentazione al reattore in base a quella del purificatore, così da assicurare sempre lo stesso salto di pressione. In tal modo, avendo inoltre accertato che la portata di permeato del MR è pressoché costante, i risultati ottenuti sperimentalmente simulano abbastanza bene l'impianto come se l'integrazione MR - purificatore a membrana - PEMFC fosse realizzata.

L'apparato sperimentale utilizzato per le misure sul purificatore a membrana è riportato in Figura 52. La membrana di Pd-Ag tubolare è stata assemblata in un modulo di acciaio successivamente collocato in un forno a controllo elettronico.

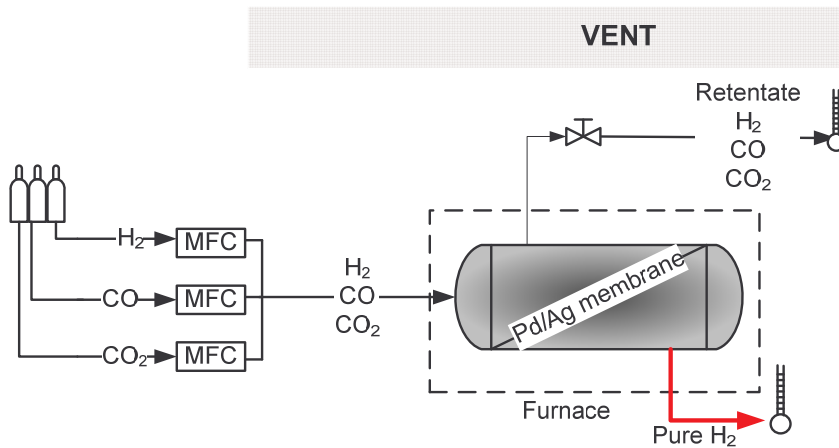


Figura 52 – Apparato sperimentale.

Le portate gassose di alimentazione sono state gestite attraverso Mass Flow Controllers (Brooks Instrument 5850S), mentre le portate di retentato e permeato in uscita sono state misurate grazie a flussometri a bolla. La pressione di alimentazione è stata controllata con un back pressure controller (BPC-Swagelok). Le analisi chimiche sulle

correnti in uscita sono state condotte con l'ausilio di un Gas cromatografo (Agilent 6890N).

Il modulo a membrana è stato caratterizzato con misure di permeazione a gas singolo ed in miscela al fine valutare le proprietà della membrana in termini di permeanza, flusso permeante e recupero di idrogeno. In Tabella 11 sono riepilogate le condizioni operative utilizzate per la sperimentazione. In particolare, oltre ad alimentare il modulo con una miscela avente composizione tipica del permeato del MR con membrana di silice, si è considerato anche il caso in cui una corrente di composizione tipica di syngas (Miscela 2) fosse alimentata direttamente al purificatore, omettendo lo stadio di reazione per l'abbattimento del CO.

Tabella 11 – Condizioni operative del purificatore a membrane di Pd-Ag

Temperatura del forno	300-450°C		
Pressione di alimentazione	200-650kPa		
Pressione di permeato	100kPa		
Portata di alimentazione	10-50 cm <sup>3</sup> (STP)/min		
<b>Composizione di alimentazione</b>	<b>Gas puri</b>	<b>Miscela</b>	
		<i>1</i>	<i>2</i>
H <sub>2</sub>	100%	80%	44%
CO		10%	49%
CO <sub>2</sub>		10%	6%
N <sub>2</sub>		0	1%

La scelta di lavorare in un intervallo di temperatura compreso tra 300 - 450°C è legata alla necessità di evitare la temperatura critica (200-280°C) in corrispondenza della quale la membrana di Pd-Ag subisce una transizione di fase con conseguente infragilimento



(Shu et al. [115]) e anche di ridurre l'effetto inibitorio alla permeazione che il CO esercita sul Pd (vedi Capitolo 2 § 2.2.2) e che è maggiore alle basse temperature.

Così come nella sperimentazione relativa al MR, anche in questo caso non è stato utilizzato sweep gas per promuovere la permeazione dell' $H_2$ , focalizzando l'interesse verso l'effetto della pressione di alimentazione come driving force del processo. Per tale ragione si è lavorato in un intervallo di pressioni compreso tra 200-650 kPa mantenendo la pressione di permeato a 100 kPa.

Le prime misure di permeazione sono state condotte con  $H_2$  puro per valutare l'andamento del flusso con la forza spingente. Le misure confermano che in tutto l'intervallo di temperatura considerato, il flusso permeante segue la legge di *Sievert* (Eq (4)), ovvero mostra un andamento lineare rispetto alla differenza delle radici quadrate delle pressioni parziali dell' $H_2$  ai due lati della membrana (Figura 53). Di conseguenza è possibile assumere per ogni temperatura un valore costante di permeanza, dato dalla pendenza della retta interpolante i punti.

Nella stessa figura, sono riportati i risultati di ulteriori misure di permeazione realizzate alimentando le due miscele. In tutto l'intervallo di temperatura è stata osservata una riduzione del flusso e, quindi, del valore di permeanza dell' $H_2$  al variare della composizione della miscela di alimentazione (Figura 54).

---

[115] Shu J., Grandjean B.P.A., Van Neste A., Kaliaguine S., "Catalytic palladium-based membrane reactors: a review", Can. J. Chem. Eng. 69 (1991) 1036

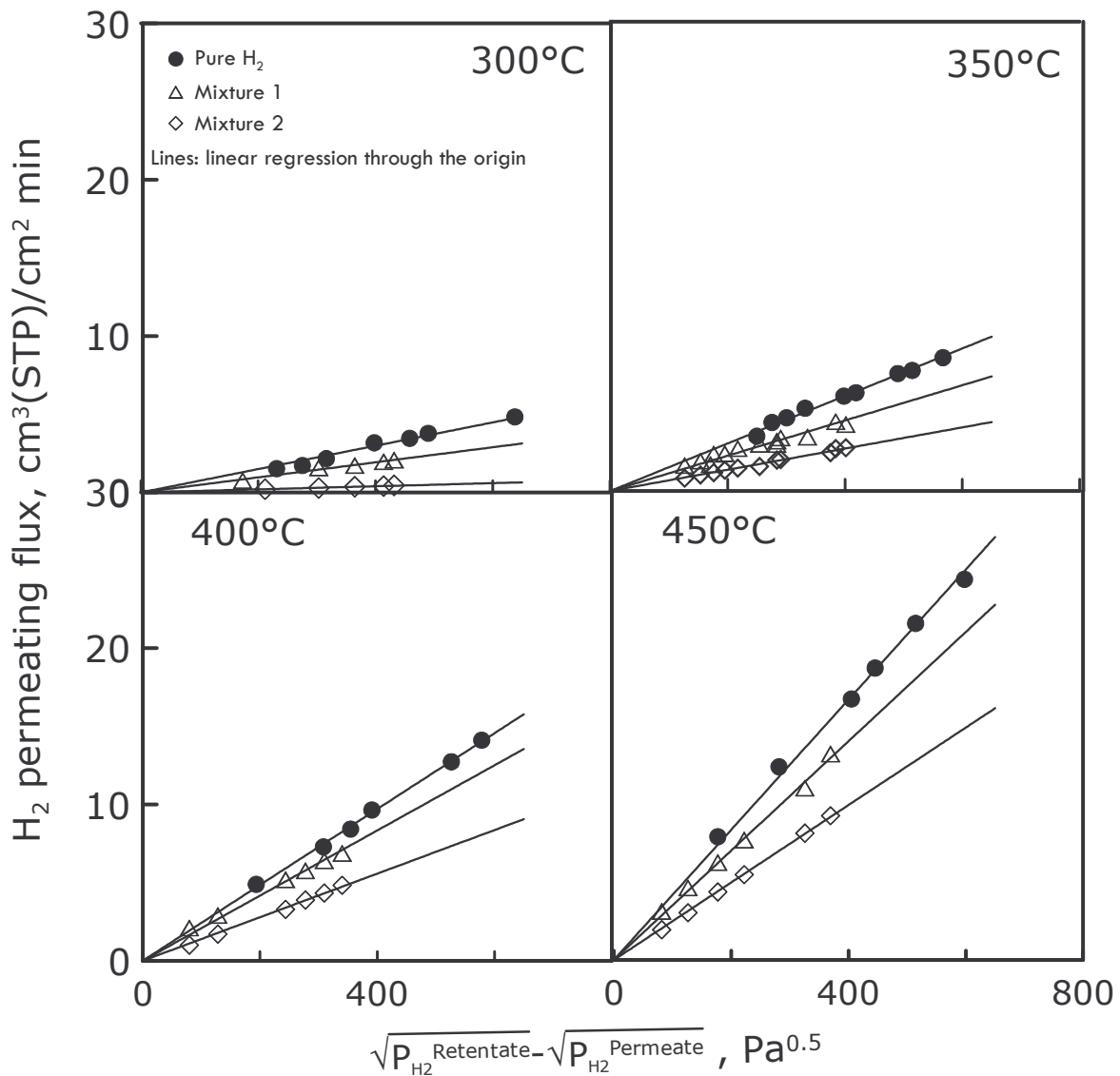


Figura 53 – Misure di permeazione. Flusso permeante di H<sub>2</sub> in funzione di  $\Delta\sqrt{P_{H_2}}$ , per differenti miscele di alimentazione a diverse temperature. Barre di errore sperimentale della misura non riportate nel grafico <2% .

In particolare, la maggiore riduzione di permeanza si è osservata alle basse temperature (300°C) alimentando la miscela 2, contenente il 49% di CO. Questa riduzione è sicuramente attribuibile all'effetto di avvelenamento che il CO ha esercitato sul Pd, stabilendo dei legami stabili sulla superficie della membrana e riducendone così l'area utile alla permeazione del H<sub>2</sub>. Questo effetto diminuisce all'aumentare della

temperatura, infatti con la stessa alimentazione passa dal 80% a 300 °C al 40% a 450°C. Chiaramente, l'effetto inibitorio è minore quando si alimenta la miscela 1 contenente solo il 10% di CO. In tal caso a 450°C la riduzione di permeanza non supera il 10%.

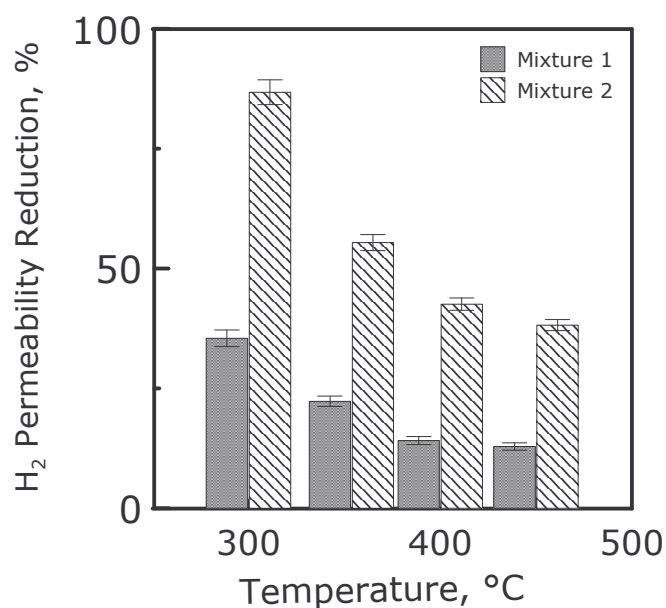


Figura 54 – Riduzione della Permeabilità di H<sub>2</sub> in miscela rispetto al gas puro.

La relazione tra la permeabilità dell'idrogeno e la temperatura segue la legge di Arrhenius per tutte le temperature considerate (Figura 55). In particolare, si osserva un aumento della pendenza della retta interpolante i punti sperimentali all'aumentare della percentuale di CO in miscela di alimentazione. Ciò si traduce in un minore valore di permeabilità a tutte le temperature indagate.

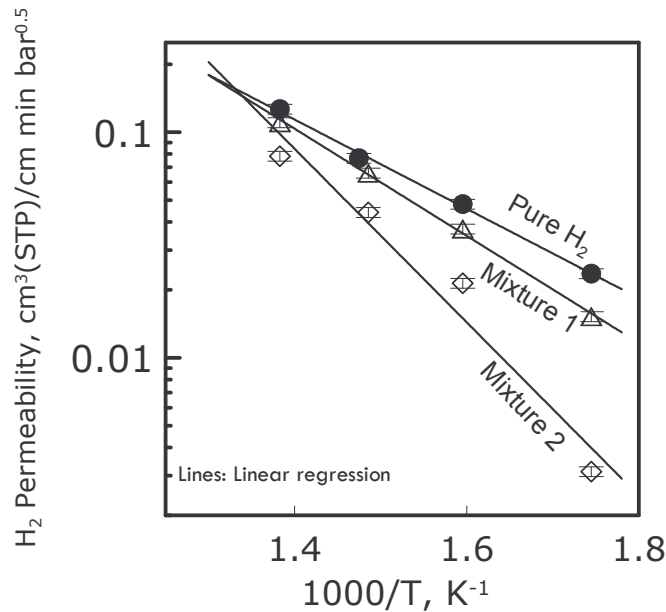


Figura 55 –Permeabilità di H<sub>2</sub> in funzione della temperatura.

Nell'analisi delle prestazioni di un purificatore a membrana è importante conoscere la quantità di H<sub>2</sub> recuperato rispetto a quello inizialmente alimentato, così da valutare la capacità estrattiva del sistema al variare delle condizioni operative. Il parametro comunemente utilizzato per quantificare questa informazione è il Recovery Index definito nel Capitolo 2 - Eq. (13).

RI dipende da una serie di variabili tra cui la temperatura, la pressione di alimentazione e di permeato, le proprietà della membrana, etc. Figura 56 mostra RI in funzione della pressione di alimentazione del purificatore a due differenti temperature, per entrambe le miscele di alimentazione considerate. La pressione di alimentazione, agendo come forza spingente, promuove la permeazione dell'idrogeno attraverso la membrana: di conseguenza il recupero di H<sub>2</sub> nel permeato cresce al suo aumentare per entrambe le miscele considerate, mostrando lo stesso trend ad entrambi i valori di temperatura. Tuttavia, il recupero ottenuto alimentando la miscela 1 è sempre superiore a quello ottenuto con la miscela 2 in quanto l'effetto inibitorio legato alla quantità di CO presente nella corrente di alimentazione è maggiore in quest'ultimo caso e si traduce in

una notevole riduzione di permeanza e quindi di RI. Quest'ultimo cresce, aumentando la temperatura in tutti i casi, sia perché la permeazione ne risulta favorita sia perché si riduce l'avvelenamento da CO. In generale si sono misurati valori di RI variabili tra il 30-65% alimentando la miscela 2 e tra il 50-90% con la miscela costituita dall'80% di H<sub>2</sub>, ottenendo in tal caso, a 450°C, il 70% di RI già a 200 kPa.

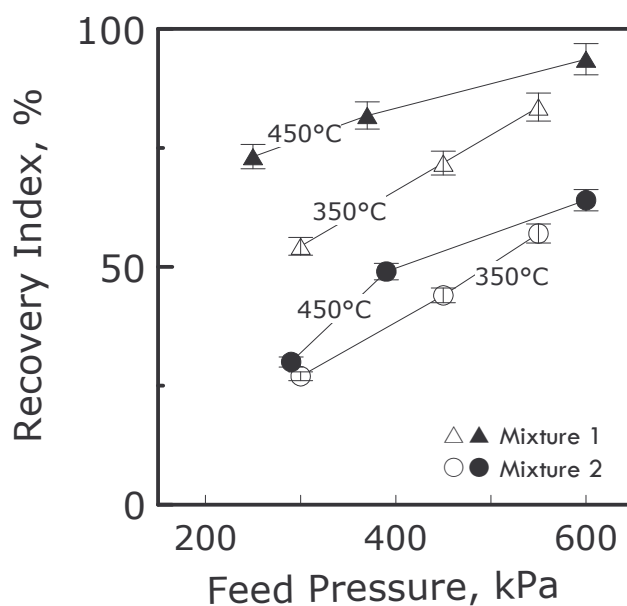


Figura 56 – Recovery Index in funzione della pressione di alimentazione a 350°C e 450°C.

### 5.1.3 Integrazione dello stadio di purificazione a membrana con una PEMFC

Dopo aver effettuato il testing del modulo di purificazione a membrana di Pd-Ag, si è proceduto all'integrazione con una PEM-FC.

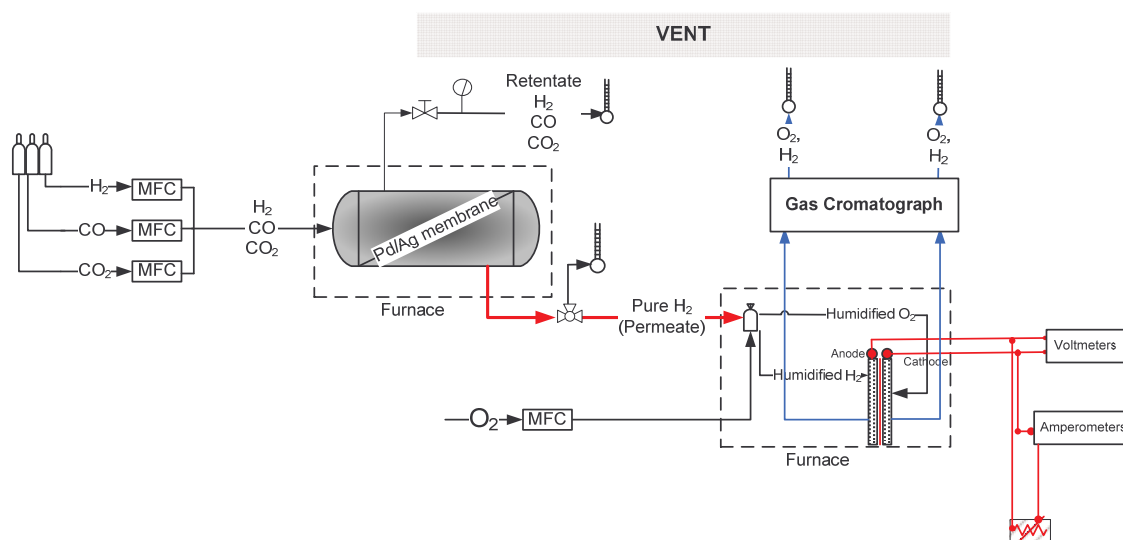


Figura 57– Schema dell'apparecchiatura sperimentale.

L'apparato sperimentale relativo al modulo a membrana è rimasto inalterato rispetto a quanto descritto in precedenza. Per quanto riguarda la PEM-FC, essa è stata collocata in una stufa a controllo elettronico e mantenuta alla temperatura di 70°C. L'ossigeno è stato alimentato grazie ad un mass flow controller, mentre l'idrogeno direttamente proveniente dal permeato del purificatore. Entrambe le correnti gassose sono state costantemente umidificate al 100% (vapore saturo) prima di essere alimentate alla FC. La temperatura della PEM-FC è stata misurata con una termocoppia collocata in prossimità degli elettrodi, mentre corrente elettrica e voltaggio sono stati misurati con un amperometro e con un voltmetro, rispettivamente, utilizzando un carico elettronico.

La PEMFC utilizzata è di tipo commerciale, dotata di membrana polimerica di Nafion117®, le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 12

Tabella 12 – Caratteristiche della PEM-FC

Tipo	PEMFC (Nafion117®) –UDOMI-ECO Commerciale
Area di membrana	15 cm <sup>2</sup>
Tipo di alimentazione	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>
Voltaggio nominale	400-960 mV
Potenza nominale	1 W

Non state effettuate analisi relative alla performance della PEMFC al variare delle proprie condizioni operative in quanto oggetto dello studio sperimentale è l'analisi della performance dell'impianto integrato. Le condizioni operative della fuel cell sono state mantenute costanti in tutti gli esperimenti, lavorando a 70°C, con alimentazione di ossigeno in rapporto 1:1 con l'idrogeno alimentato e umidificando entrambe le correnti al 100% in vapore saturo. La pressione di alimentazione è stata fissata a 100 kPa su entrambe le linee e la portata di H<sub>2</sub> alimentato è stata compresa tra 3-40 cm<sup>3</sup>(STP)/min. In Figura 58 sono schematizzati i possibili percorsi che l'idrogeno alimentato può percorrere dentro la PEM-FC.

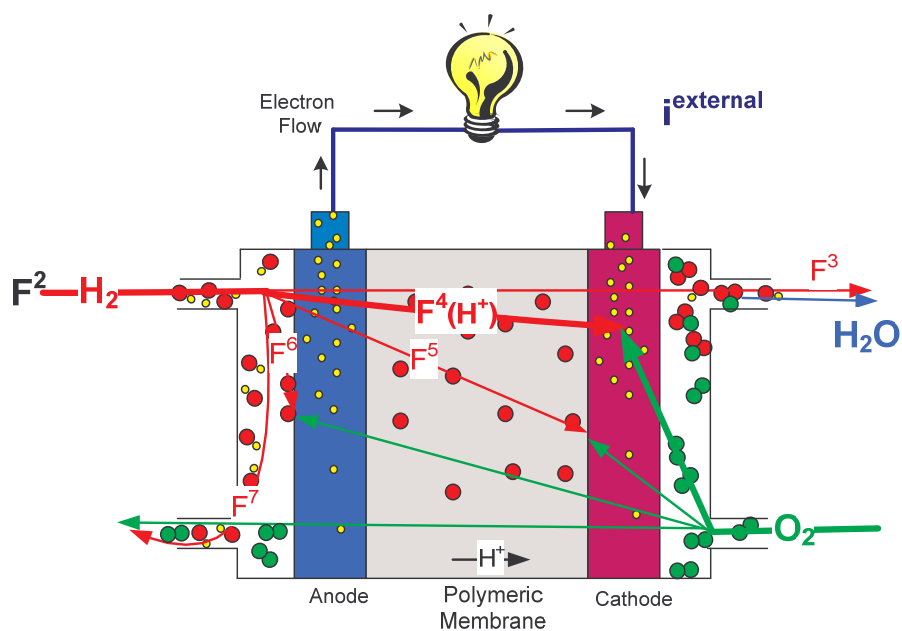


Figura 58 – Schema della distribuzione dell' $H_2$  nella PEM-FC

Le differenti correnti considerate nell'impianto integrato sono:

- $F^0$  – Idrogeno alimentato al purificatore a membrana di Pd-Ag
- $F^1$  - Idrogeno contenuto nel retentato del purificatore a membrana di Pd-Ag
- $F^2$  – Idrogeno permeato del purificatore a membrana di Pd-Ag e alimentato alla PEM-FC
- $F^3$  – Idrogeno perso per crossover attraverso la membrana di Nafion
- $F^4$  – Idrogeno dissociato in ioni ed elettroni all'anodo: gli ioni sono trasportati in forma atomica attraverso la membrana di Nafion, mentre gli elettroni passano attraverso il circuito esterno producendo elettricità. Idrogeno convertito in elettricità
- $F^5$  – Idrogeno permeato come molecola attraverso la membrana di Nafion e reagito al catodo con l'ossigeno, producendo acqua senza passaggio di elettroni nel circuito esterno
- $F^6$  – Idrogeno reagito all'anodo con l'ossigeno permeante attraverso la membrana per crossover, senza passaggio di elettroni nel circuito esterno.
- $F^7$  – Idrogeno perso all'anodo come spurgo



L'efficienza di una fuel cell è generalmente definita come il rapporto tra l'elettricità prodotta e l'idrogeno consumato [119]. Questa definizione assume la forma dell'Eq.(42) in accordo con la legge di Faraday:

$$\eta_{FC, Theoretica} = \frac{\text{Voltage}}{1.482} \quad (42)$$

Tuttavia, questo tipo di definizione di efficienza non considera la perdita di idrogeno dovuto al crossover interno, per cui si può introdurre una nuova definizione di “FC fuel efficiency” definita come il rapporto tra l'H<sub>2</sub> convertito in corrente elettrica (F<sup>4</sup>) e l' H<sub>2</sub> totalmente alimentato alla PEM-FC (F<sup>2</sup>) (Eq.(43)). I valori ottenuti danno un'indicazione delle prestazioni della PEM-FC, anche in funzione delle condizioni operative del purificatore a membrana.

$$\text{Fuel Cell Fuel Efficiency} = \eta_{FC, Fuel} = \frac{F^4}{F^2} \quad (43)$$

L'efficienza della FC può essere espressa anche in termini di variabili elettriche attraverso la legge di Faraday. La corrente, infatti, è proporzionale all'idrogeno consumato secondo la seguente relazione:

$$i = n_{H_2} \text{ Faraday } F^4 \quad (44)$$

Allo stesso modo, l' H<sub>2</sub> perso per “crossover” può essere espresso in termini di corrente equivalente (i<sup>FuelLoss</sup>) (Eq. (45)) che dovrebbe essere ulteriormente fornita dalla FC se anche l' H<sub>2</sub> perso per crossover reagisse elettrochimicamente producendo elettricità [116].

---

[116] Gasteiger H. A., Mathias M. F. “Fundamental research and development challenges in polymer electrolyte fuel cell technology”, General Motors Corporation Report

È importante considerare che l'effetto di crossover è dovuto anche alla permeazione attraverso il Nafion dell'ossigeno, che raggiungendo l'anodo reagisce con l'idrogeno in maniera non utile, ovvero senza produzione di elettroni. L'Eq. (46) riporta l'espressione dell'efficienza della FC definita in termini di corrente esterna (ovvero corrente effettivamente prodotta) e corrente potenziale o di "fuel loss".

$$i_{Fuel\ Loss} = n_{H_2} Faraday J_{H_2}^{Loss} + n_{O_2} Faraday J_{O_2}^{Loss} \quad (45)$$

$$\eta_{FC, Actual} = 1 - \frac{i_{Fuel\ Loss}}{i_{Fuel\ Loss} + i_{External}} \quad (46)$$

Per valutare la stabilità della performance della PEM-FC quando è alimentata dalla corrente di H<sub>2</sub> proveniente dal purificatore, sono state effettuate alcune misure alimentando H<sub>2</sub> puro direttamente da bombola. Questi esperimenti, inoltre, hanno consentito di valutare la portata di alimentazione ottimale, ovvero quella con cui si sono ottenuti i migliori risultati in termini di voltaggio, corrente e potenza erogata. Alimentando 12 cm<sup>3</sup>(TPS)/min di H<sub>2</sub> alla PEMFC si è avuto un massimo di potenza sia che l'H<sub>2</sub> provenisse da bombola che dal purificatore a membrana. La stabilità delle prestazioni della fuel cell è confermata in Figura 59 che riporta voltaggio, corrente e potenza in funzione del tempo con le due differenti fonti di alimentazione (bombola o purificatore a membrana). Tutte le variabili mostrano un andamento tendenzialmente stabile per tutto il tempo di misura e presentano valori concordi tra loro per le diverse fonti di alimentazione. Ciò conferma che il purificatore a membrana di Pd-Ag eroga un flusso di idrogeno puro la cui portata è stabile nel tempo, assicurando di conseguenza la continuità della performance della PEM-FC.

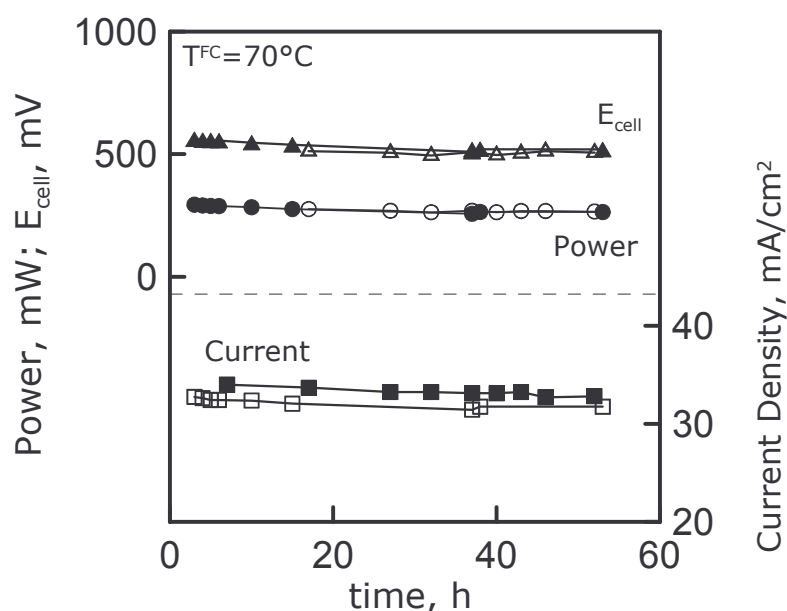


Figura 59 – Potenza, Voltaggio, Corrente in funzione del tempo. H<sub>2</sub> proveniente da bombola (Simboli pieni); H<sub>2</sub> proveniente dal purificatore a membrana di Pd-Ag (Simboli vuoti). Temperatura della FC = 70°C, Portata di H<sub>2</sub> alimentata alla FC = 12 cm<sup>3</sup>(STP)/min.

Tabella 13 – Condizioni operative dell’ impianto integrato a membrana.

Composizione della corrente di alimentazione	Temperatura	Pressione di alimentazione
Miscela 1	350°C; 450°C	250 – 600 kPa
Miscela 2		

Una volta verificata la stabilità delle prestazioni sia del purificatore a membrana che della PEM-FC, si è realizzata l’integrazione dei due a valle della quale sono stati effettuati i test potenziometrici per la valutazione delle curve di polarizzazione (Figura 60).

Le misure sperimentali sono state condotte variando le condizioni operative del purificatore a membrana e valutando la performance dell’intero impianto integrato

(Tabella 13). Il potenziale di cella ( $E_{cell}$ ) prodotto dalla FC segue un andamento decrescente rispetto alla densità di corrente dovuto a vari tipi di perdite di voltaggio, a tutte le condizioni operative indagate.

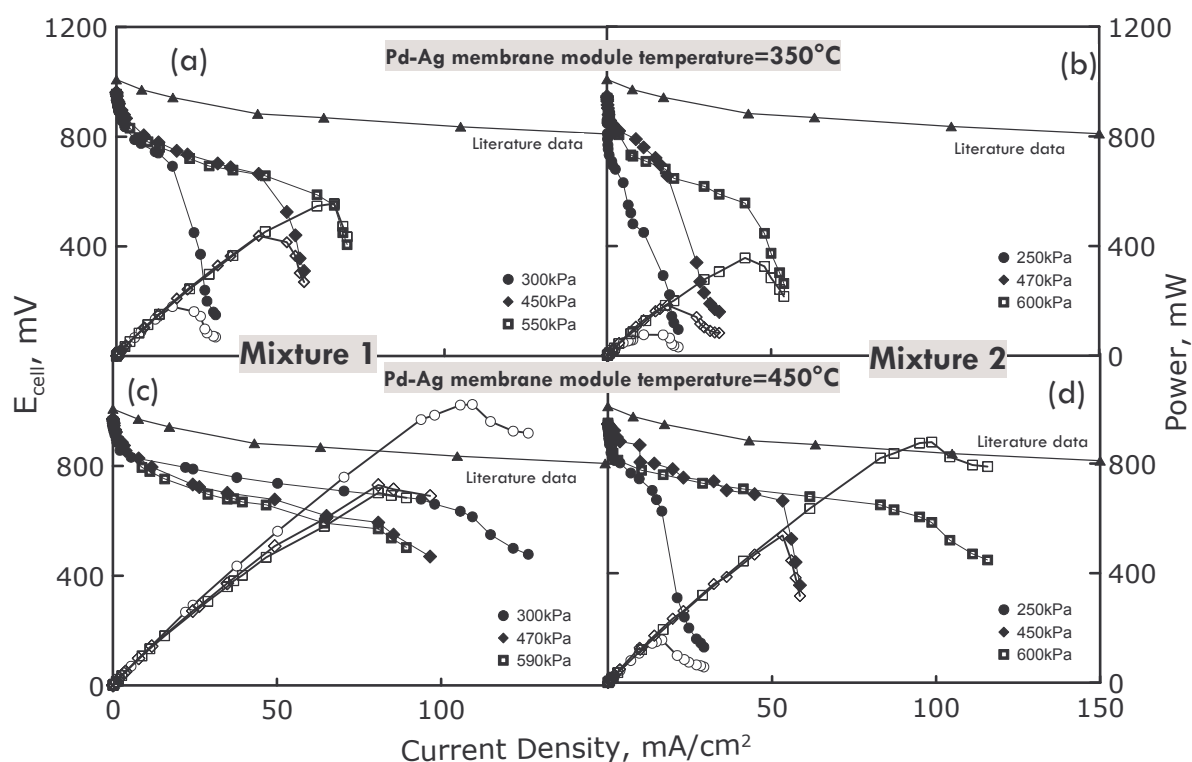


Figura 60 – Misure potenziometriche. Voltaggio (simboli pieni) e potenza (simboli vuoti) in funzione della densità di corrente a differenti condizioni operative dello stadio di purificazione a membrana di Pd-Ag. Dati di letteratura (triangoli pieni) [117].

Queste perdite di tensione sono dovute a fenomeni di polarizzazione degli elettrodi, a resistenze di cella interne ed esterne, a limitazioni al trasporto di massa e anche a limitazioni legate al materiale di cui è costituita la cella stessa [118], [119].

[117] Passalacqua E., Lufrano F., Squadrito G., Patti A., Giorni L., “Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance”, *Electrochimica Acta* (2001), 46, 799 – 805.

[118] Scott K., Shukla A.K., “Polymer electrolyte membrane fuel cells: Principles and advances”, *Reviews in Environmental Science & Bio/Technology*, 3, (2004), 273-280

Generalmente, la potenza erogata dalla FC, in funzione della densità di corrente, raggiunge un massimo che viene spesso utilizzato per caratterizzare e comparare la performance della cella. Le Figura 60a e Figura 60b riportano le curve di polarizzazione dell'impianto integrato alimentato con la miscela 1 e 2, rispettivamente, ad una temperatura del modulo di purificazione pari a 350°C. In entrambi i diagrammi sono riportate tre curve di polarizzazione e tre curve di potenza erogata corrispondenti a tre differenti valori di pressione di alimentazione del modulo. Ad un aumento di pressione del purificatore corrisponde un aumento della quantità di H<sub>2</sub> recuperato nel permeato, e, di conseguenza, alimentato alla PEM-FC. Ciò consente di avere una maggiore potenza erogata e, quindi, una migliore performance del sistema integrato. In particolare, i risultati riportati in (Figura 60a), relativi al caso in cui la miscela 1 sia alimentata al purificatore, sono migliori di quelli relativi alla miscela 2 (Figura 60b), sebbene in entrambi i casi si verifichi un incremento della potenza erogata all'aumentare della pressione del purificatore. La miscela 2 contiene rispetto all'altra una minore concentrazione di H<sub>2</sub> ed una maggiore concentrazione di CO; la prima ha come conseguenza una minore permeazione dovuta ad una bassa forza spingente, la seconda implica un maggiore effetto inibitorio alla permeazione legato all'avvelenamento da CO. Entrambi, quindi, causano una ridotta permeazione dell'H<sub>2</sub> che si concretizza in una minore percentuale di H<sub>2</sub> recuperato nel permeato (e, quindi, alimentato alla PEM-FC) e, di conseguenza, in minore potenza erogata dalla fuel cell. L'effetto positivo che la pressione di alimentazione del modulo a membrana esercita sulla performance del sistema integrato, quando esso è alimentato dalla miscela 2, si ripropone anche quando il purificatore lavora a 450°C (Figura 60d). Tuttavia, per la miscela 1, la migliore prestazione del sistema si realizza alle pressioni più basse (250 kPa) (Figura 60c). A 450°C, la quantità di H<sub>2</sub> purificato dal primo step supera quella necessaria per la PEM-FC, incrementando anche i fenomeni di crossover. L'elettrolita della PEM-FC consiste, infatti, in una membrana polimerica, permeabile ai gas (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) che, sebbene non conduttiva elettricamente, permette il passaggio di alcuni

---

[119] Barbir F., "PEM Fuel Cell: Theory and Practice", 2005 Elsevier

elettroni che, attraversandola, trovano un percorso più breve dall’anodo al catodo [119] e generano le “correnti interne”.

Poiché ogni molecola di idrogeno contiene due elettroni, il crossover di fuel e la cosiddetta “corrente interna”, sono essenzialmente equivalenti. Ogni molecola di idrogeno che permea attraverso la membrana ( $F^5$ ), reagendo al catodo con l’ossigeno presente, può essere considerata come due elettroni in meno i quali sono sottratti al flusso di corrente del circuito esterno. Quando la FC è fatta lavorare a basse densità di corrente o quando la portata di  $H_2$  alimentato è molto alta, queste perdite possono avere un effetto significativo sul potenziale di cella.

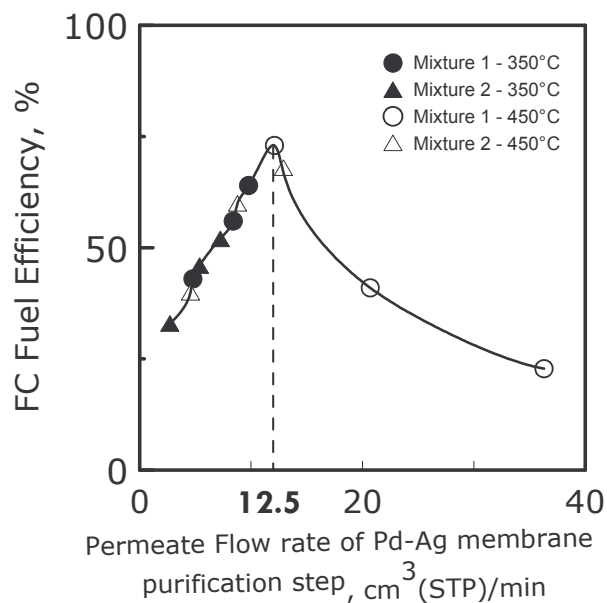


Figura 61 – Efficienza reale della PEM-FC in funzione della portata di permeato del purificatore a membrana di Pd-Ag, a differenti condizioni operative di quest’ultimo.

Figura 61 riporta l’efficienza della FC al variare delle condizioni operative del purificatore. In generale, essa è risultata indipendente da quest’ultime, disponendosi sempre sulla stessa curva, sebbene fossero variati il tipo e la temperatura di alimentazione. La curva descritta in funzione della portata di permeato del modulo a membrana, mostra un massimo in corrispondenza di 12.5  $cm^3(STP)/min$ . Una portata

minore causa, infatti, un cattivo sfruttamento della FC in quanto l'idrogeno alimentato non è sufficiente per consentire di raggiungere la condizione di funzionamento ottimale. Al contrario, un'alta portata di H<sub>2</sub>, supera la capacità elettrica della FC, provocando rilevanti fenomeni di crossover e riducendone l'efficienza. Il punto di massimo corrisponde ad una portata di compromesso tra le due opposte tendenze.

Oltre all'idrogeno perso durante il funzionamento della FC, l'impianto integrato ha altre perdite di idrogeno durante il suo funzionamento. La miscela alimentata al purificatore contiene una certa percentuale di H<sub>2</sub>: di questo, a seconda delle condizioni operative, una parte è recuperata nel permeato (F<sup>2</sup>), l'altra (F<sup>1</sup>) rimane nel lato retentato e viene completamente persa. Per valutare le prestazioni dell'intero impianto è stato necessario quindi introdurre un nuovo parametro, definito come "efficienza dell'impianto integrato a membrana", che confronta la quantità di H<sub>2</sub> convertita effettivamente in corrente elettrica con quella totale alimentata all'impianto stesso (Eq. (47)).

$$\text{Integrated Plant Chemical Efficiency} = \varepsilon_{IP} = \frac{F_4}{F_{H_2}^0}$$

$$\varepsilon_{IP} = \frac{\text{H}_2 \text{ equivalent to power produced by FC}}{\text{H}_2 \text{ fed to Pd – based purification step}} \quad (47)$$

Al contrario della efficienza della FC, questo parametro, oltre che dalle condizioni di funzionamento della FC, dipende strettamente dalle condizioni operative del purificatore a membrana (per esempio, temperatura, pressione, composizione di alimentazione, etc.), in quanto esse influenzano RI.

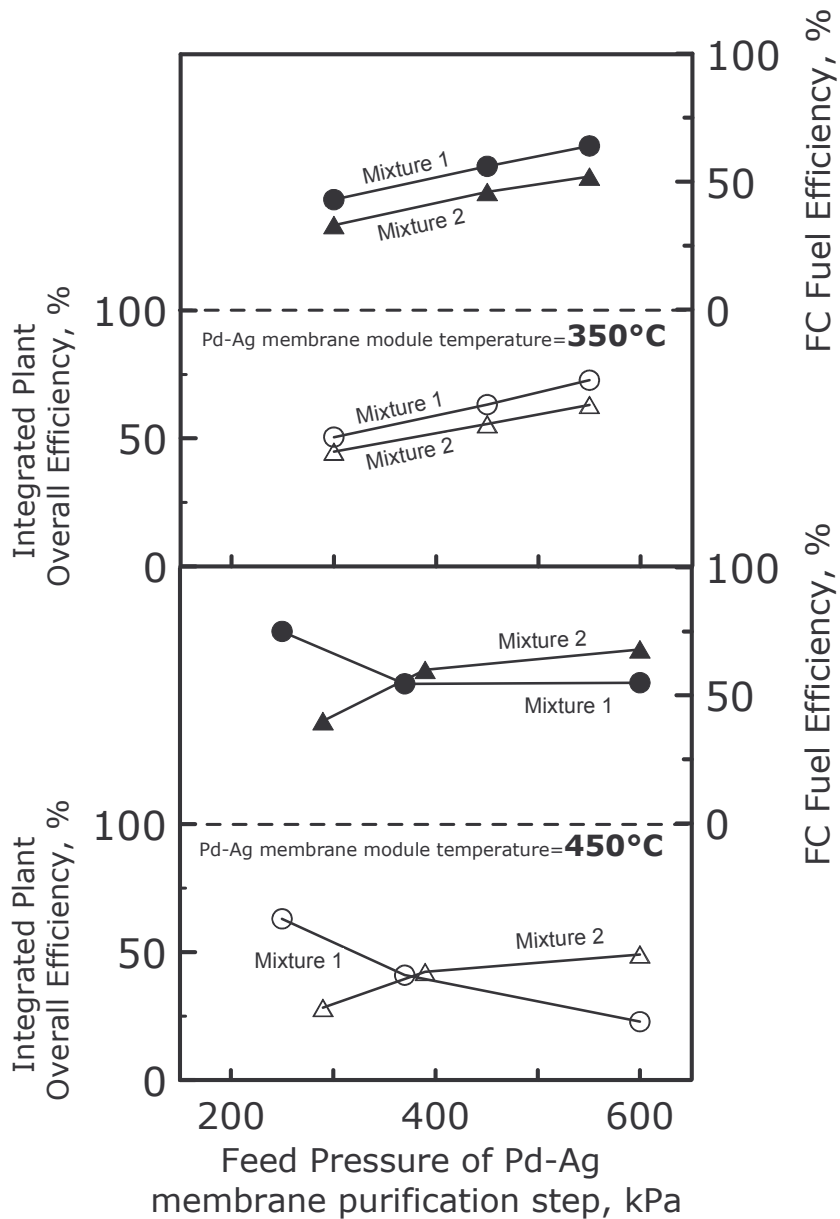


Figura 62 – Efficienza dell’impianto integrato a membrana ed efficienza della FC come funzioni della pressione di alimentazione del purificatore, per le due miscele di alimentazione.

In Figura 62, sono riportati i due parametri di efficienza in funzione della pressione di alimentazione del modulo a membrana, per i due tipi di alimentazione considerati. A



350°C, entrambe le efficienze ottenute alimentando la miscela 1 risultano maggiori a quelle relative alla miscela 2, a causa del minore contenuto di CO che esercita un effetto inibitorio più blando sulla permeazione e che si traduce in una maggiore forza spingente per l'H<sub>2</sub> che è in concentrazione maggiore. In entrambi i casi,  $\epsilon_{IP}$  e  $\eta_{FC}$  aumentano con la pressione di alimentazione del purificatore, che, in linea di principio, favorendo un maggiore recupero di idrogeno, permette alla FC di funzionare meglio. Inoltre, un maggiore RI implica una minore quantità di H<sub>2</sub> persa nella corrente di retentato e, quindi, una maggiore efficienza di impianto. Un andamento differente è invece osservato a 450°C per i due tipi di alimentazione.  $\epsilon_{IP}$  e  $\eta_{FC}$  aumentano con la pressione di alimentazione solo quando si alimenta il purificatore con la miscela a minore contenuto di H<sub>2</sub>. Al contrario, esse diminuiscono con la miscela 1 a causa della grande quantità di idrogeno perso. La Tabella 14 riporta le portate di permeato del purificatore a membrana a 350 e 450°C, ottenute con le due diverse alimentazioni. A 350°C per entrambe le miscele e a 450°C solo per la miscela 2, l'intervallo di portata è molto vicino al valore di 12.5 cm<sup>3</sup>(STP)/min (portata ottimale di alimentazione della FC); al contrario, l'intervallo relativo alla miscela 1 a 450°C è di molto più grande di quello ottimale per la cella. Ciò si traduce in una grande quantità di idrogeno perso per crossover e, quindi, in una riduzione dell'efficienza dell'impianto.

Tabella 14 – Intervallo di portata di H<sub>2</sub> permeato alimentato alla PEMFC, al variare delle condizioni operative del purificatore a membrana.

Intervallo di portate di alimentazione di H <sub>2</sub> alla PEMFC, cm <sup>3</sup> (STP)/min		
Temperatura	Miscela 1	Miscela 2
350°C	5-10	3-9
450°C	12-36	4-14

*Nota bene:*

L'efficienza di impianto calcolata per la soluzione A ha riguardato solo la fase di integrazione dello stadio di purificazione e la PEMFC, non essendo stato possibile realizzare sperimentalmente l'integrazione con il reattore a membrana di silice. Poiché il recupero di idrogeno ottenuto in questo stadio di reazione si è attestato nella migliore delle ipotesi ad un 35% (280°C e 600 kPa), in tal caso l'efficienza dell'impianto si riduce significativamente. Da un calcolo di massima sulla condizione di massima efficienza del sistema integrato purificatore-PEMFC realizzata @ 350°C e 600kPa per un'alimentazione costituita da una composizione tipica del permeato del MR e considerando per quest'ultimo la condizione di massimo recupero, pari al 40%, l'efficienza di impianto scende dal 75% al 35%, in quanto pesa molto la quantità di idrogeno persa nelle correnti di retentato, soprattutto del primo stadio (reattore a membrana).

## 5.2 Impianto integrato a membrana – Soluzione B

La soluzione B per l'upgrading della corrente proveniente da reformer, prevede un impianto integrato costituito da un solo stadio di reazione/purificazione (Figura 63), consistente in un reattore a membrana di Pd-Ag in configurazione combinata per la reazione di Water Gas Shift.

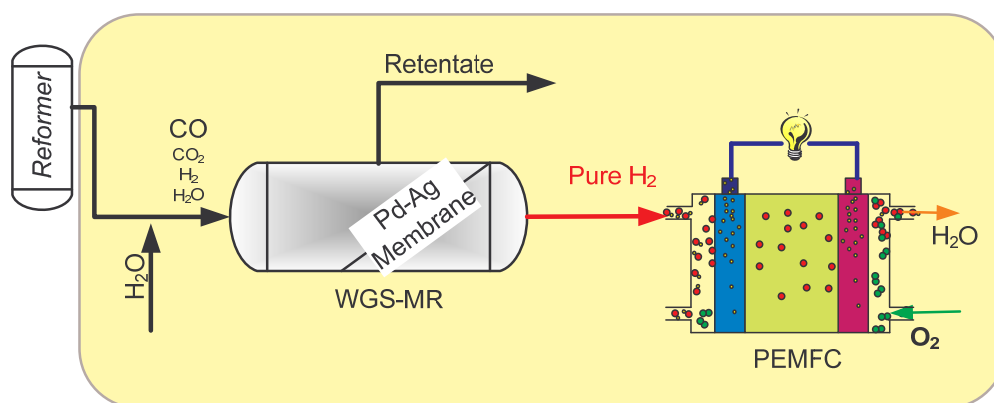


Figura 63 – Schema dell'impianto integrato – soluzione B

Grazie alla presenza della membrana di Pd-Ag, che mostra selettività infinita nei confronti dell'H<sub>2</sub> rispetto alle altre specie gassose presenti nell'ambiente di reazione, la corrente di permeato, pura in idrogeno al 100%, non richiede ulteriori stadi di purificazione e può essere direttamente alimentata alla PEM-FC.

Come ampiamente descritto nel Capitolo 3, molti studi di letteratura, riportano l'analisi della reazione di WGS in reattori dotati di membrane di Pd-Ag supportate, e la maggior parte di essi propone l'uso di un gas di sweep per promuovere la permeazione dell'idrogeno. Solo pochi combinano alla presenza dello sweep l'uso di una bassa pressione di alimentazione per migliorare la permeazione.

Un ruolo fondamentale nella performance dei MR è invece proprio da assegnare alla pressione di alimentazione, come forza promotrice della permeazione. Essa, infatti, permette non solo di ottenere correnti di permeato completamente pure in idrogeno (nel caso dei reattori a membrana di Pd-Ag), ma anche di lavorare con impianti di

dimensioni inferiori a quelli che prevedono l'uso di sweep. In questo lavoro di tesi, si è scelto quindi di analizzare la reazione di WGS in MR, utilizzando la pressione come driving force del processo, in completa assenza di sweep gas.

### Reattore a membrana in configurazione combinata

Per quanto concerne il reattore a membrana, è stata utilizzata una nuova configurazione che consente un migliore sfruttamento dell'area di membrana a disposizione e quindi migliori risultati rispetto al MR in configurazione tradizionale tubo in tubo.

Un aspetto fondamentale, infatti, dell'uso di MR dotati di membrana di Pd-Ag è il buon sfruttamento di tutta l'area di membrana a disposizione per la permeazione, che consentirebbe di ottenere ottimi risultati in termini di H<sub>2</sub> recuperato nel permeato e quindi di conversione. Tuttavia, la quantità di idrogeno permeato dipende non solo dalle proprietà della membrana (permeanza, ma è funzione lineare della forza spingente che, nel caso delle membrane di Pd-Ag è data dalla differenza delle radici quadrate delle pressioni parziali dell'H<sub>2</sub> ai due lati della membrana.

Nel caso della reazione di WGS, quando non presente nella miscela di alimentazione, l'idrogeno è un prodotto di reazione, di conseguenza, all'ingresso del MR, il suo profilo di pressione parziale è nullo e cresce man mano che la reazione procede fino ad arrivare ad un punto in cui è sufficiente ad avviare la permeazione [120]. La prima parte della membrana quindi non è sfruttata per la permeazione dell'idrogeno in quanto la forza spingente non è sufficiente (Figura 64-lato sx). Ciò si traduce in minori recuperi e conversioni rispetto a quelli potenzialmente ottenibili se tutta l'area di membrana fosse utile alla permeazione. Per ridurre questo problema è stata utilizzata una nuova configurazione per l'MR, definita "MR combinato", che prevede la presenza di una TR posto prima dell'MR [121] (Figura 65).

---

[120] Brunetti A., Caravella C., Barbieri G., Drioli E., "Simulation study of water gas shift in a membrane reactor", Journal on membrane science, 2007. (Accepted)

[121] Barbieri G., Bernardo P.; "Experimental evaluation of hydrogen production by membrane reaction". In Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations – Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project - Volume 1, Chapter 22, pp. 385-408. Elsevier, 2004.

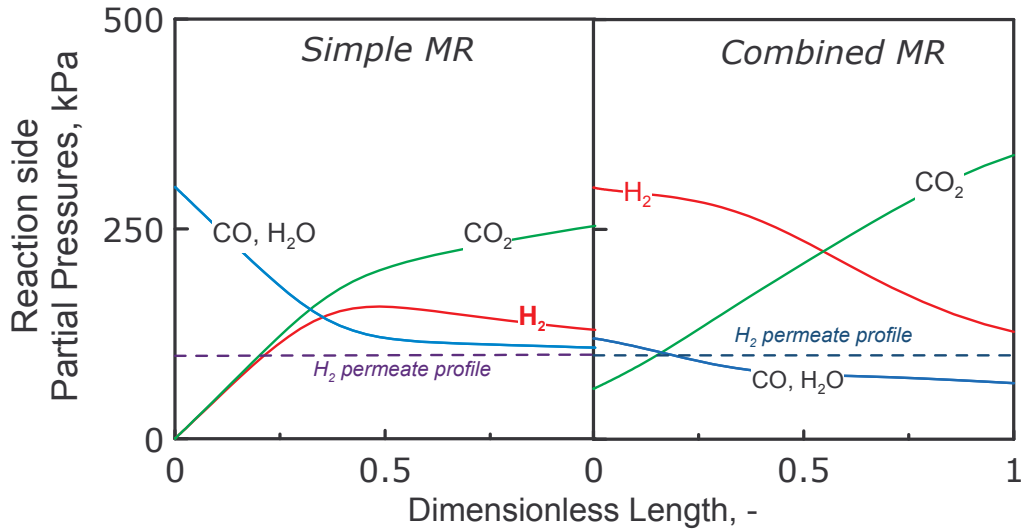


Figura 64 – Profili di pressione parziale lato reazione calcolati per i due tipi di configurazione del MR.  $P^{\text{Alimentazione}}=600 \text{ kPa}$ ;  $T^{\text{Forno}}=280^{\circ}\text{C}$

Con questa configurazione, la reazione avviata nel TR, continua nel MR sfruttando però tutta l'area di membrana a disposizione in quanto la pressione parziale dell' $\text{H}_2$  è sufficientemente alta da iniziare la permeazione già all'ingresso del MR (Figura 64-lato dx).

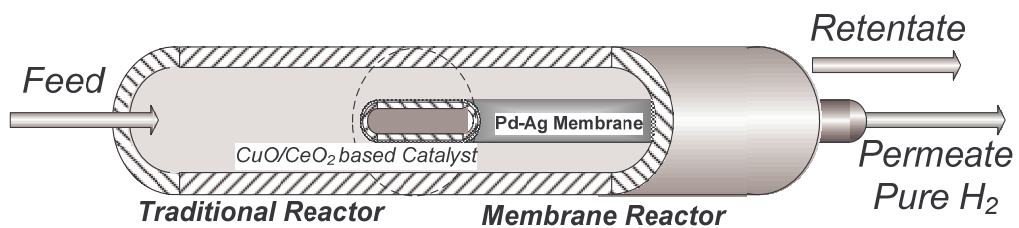


Figura 65 – Schema del reattore a membrana combinato

### 5.2.1 Reazione di WGS in un reattore a membrana di Pd-Ag

Il prototipo di MR combinato è costituito da un tubo di acciaio, la cui prima parte contiene solo catalizzatore a base di CuO/CeO<sub>2</sub>, la seconda contiene una membrana di Pd-Ag da 60 micron di spessore auto-supportata. Le caratteristiche geometriche sono riportate in Tabella 15.

Tabella 15 – Caratteristiche geometriche del MR combinato

Lunghezza della sezione di TR	8 cm
Lunghezza della sezione di TR	9.5 cm
Tipo di membrana	Pd-Ag - Commerciale (Johnsonn-Matthey) Auto-supportata
Spessore	60 microns
Area	2 cm <sup>2</sup>
Massa totale di catalizzatore	3.4 g

L'apparato sperimentale utilizzato per le misure di permeazione e di reazione è lo stesso di quello descritto in precedenza per le misure con il reattore a membrana di silice e riportato in Figura 39.

Le misure di permeazione e di reazione sono state condotte secondo le condizioni operative riportate in Tabella 16

Tabella 16 – Condizioni operative per le misure di permeazione e di reazione.

Temperatura	280 – 320°C
Pressione di alimentazione	200 – 600 kPa
Pressione di permeato	100 kPa
Assenza di sweep gas	
<b>Misure di permeazione</b>	
Gas puri	H <sub>2</sub> ; N <sub>2</sub>
<b>Misure di reazione</b>	
Rapporto molare di alimentazione dei reagenti, H <sub>2</sub> O /CO	1
Velocità spaziale	2,170 – 10,000 h <sup>-1</sup>
Quantità di catalizzatore	3.4 g

In particolare, la velocità spaziale (GHSV) per il reattore combinato è calcolata come riportato in Eq. (48):

$$\frac{1}{GHSV_{combined\ MR}} = \frac{1}{GHSV_{TR}} + \frac{1}{GHSV_{MR}}, \text{ h}^{-1} \quad (48)$$

Dove  $GHSV = \frac{\text{Volumetric feed flow rate}}{\text{Apparent reaction volume}}$

Misure di permeazione

Prima delle misure di reazione, sono state condotte alcune misure di permeazione con H<sub>2</sub> puro per valutare le proprietà della membrana in termini di permeanza. Per confermare la selettività infinita nei confronti dell'H<sub>2</sub>, sono state effettuate misure con N<sub>2</sub> per le quali si è sempre registrata assenza di flusso permeante. Le misure di permeazione relative all'idrogeno hanno mostrato un andamento lineare del flusso con la forza spingente (Eq. (4)) a tutte le temperature investigate (Figura 66), essendo la differenza tra i punti sperimentali ottenuti e la retta di regressione lineare passante per l'origine inferiore al 3%.

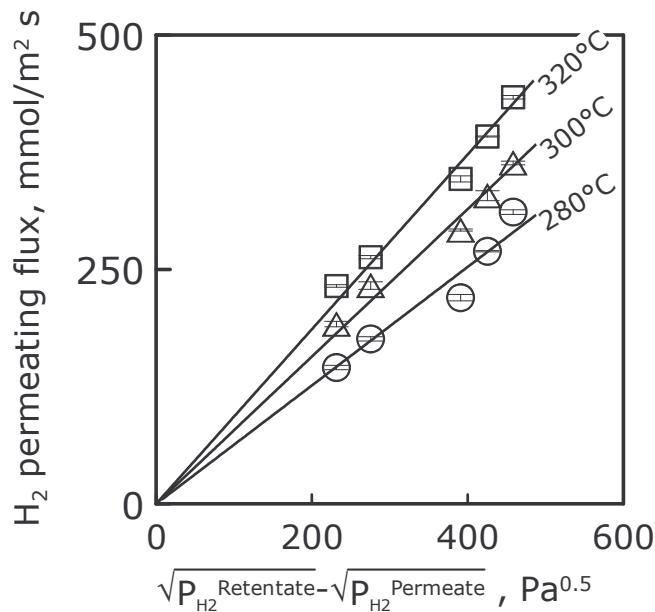


Figura 66 –Flusso di H<sub>2</sub> permeante in funzione del  $\Delta\sqrt{P_{H_2}}$ , a differenti temperature.

Le misure di permeazione confermano che il flusso segue la legge di Sievert, quindi è possibile assumere un valore costante di permeanza per ogni temperatura dato dalla pendenza della retta passante per i punti sperimentali. Se si riportano i risultati ottenuti nel plot di Arrhenius (Capitolo 2-§2.2.1), il flusso decresce linearmente ponendosi nella zona in cui prevale il controllo diffusivo ed è possibile individuare i parametri che



descrivono la permeanza secondo la legge di Arrhenius

$$\left( \text{Permeance}_{\text{H}_2}^0 = 160 \frac{\text{mmol}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}^{0.5}}; E = 2,460\text{K} \right).$$

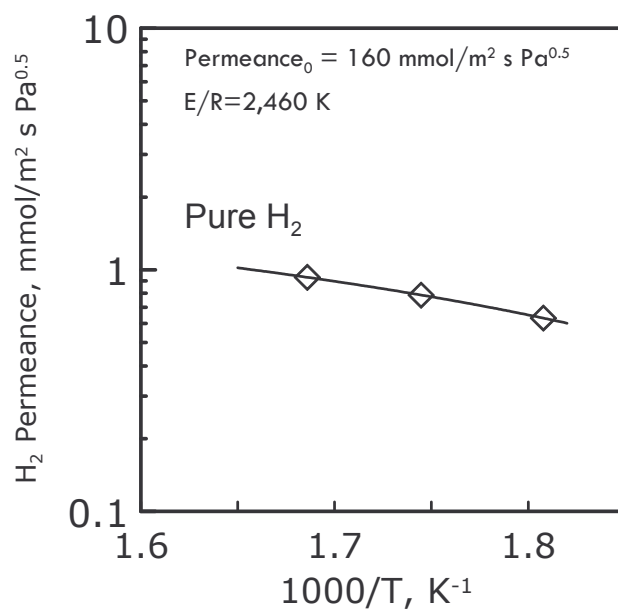


Figura 67 –Permeanza del H<sub>2</sub> in funzione della temperatura

### Misure di reazione

La reazione è stata condotta utilizzando un catalizzatore commerciale Engelhard a base di CuO/CeO<sub>2</sub> e imponendo un rapporto molare di alimentazione pari a 1, scelto sulla base di lavori presenti in letteratura [122], [123]. Le condizioni operative sono riportate in Tabella 16. In particolare, è stato utilizzato lo stesso tipo di reattore e a parità di condizioni operative, sono state utilizzati due differenti tipi di alimentazione:

- Alimentazione costituita da soli reagenti (H<sub>2</sub>O 50%; CO 50%)
- Alimentazione costituita da una miscela di syngas (H<sub>2</sub>O 33%; CO 33%; CO<sub>2</sub> 4%; H<sub>2</sub> 29%; N<sub>2</sub> 1%)

### *Alimentazione costituita da soli reagenti*

In Figura 68 è riportata la conversione del CO a 300°C in funzione della pressione di alimentazione per differenti valori di velocità spaziale (GHSV). La WGS è una reazione che avviene senza variazione del numero di moli; di conseguenza, mentre in un TR la pressione di alimentazione non ha alcun effetto sulla conversione, in un MR, essa promuove la permeazione dell'idrogeno attraverso la membrana. La rimozione di un prodotto quale H<sub>2</sub> dall'ambiente di reazione consente di spostare la reazione verso la formazione di ulteriore prodotto, incrementando quindi la conversione. Infatti la conversione di CO nel reattore a configurazione combinata mostra un andamento monotonicamente crescente in funzione della pressione di alimentazione a tutte le GHSV. In particolare a 2,070 h<sup>-1</sup>, condizione di lavoro generalmente utilizzata per le applicazioni industriali, la conversione di CO risulta sempre superiore al TREC (conversione di

---

[122] Xue E., O'Keefe M., Ross J.R.H., "Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur", *Catalysis Today* 30 (1996) 107–118.

[123] Figueiredo R. T., Ramos A. L. D., Carvalho de Andrade H. M., Fierro J.L.G., "Effect of low steam/carbon ratio on water gas shift reaction", *Catalysis Today* 107–108 (2005) 671–675

equilibrio del TR) ed è prossima alla conversione di equilibrio del MR per tutto l'intervallo di pressioni indagato. All'aumentare della velocità spaziale ( $3,180\text{h}^{-1}$ ), il vantaggio in termini di conversione si riduce, in quanto essa supera il TREC solo alle alte pressioni ( $> 400\text{ kPa}$ ), o per  $\text{GHSV} > 4,000\text{ h}^{-1}$  ne rimane al di sotto.

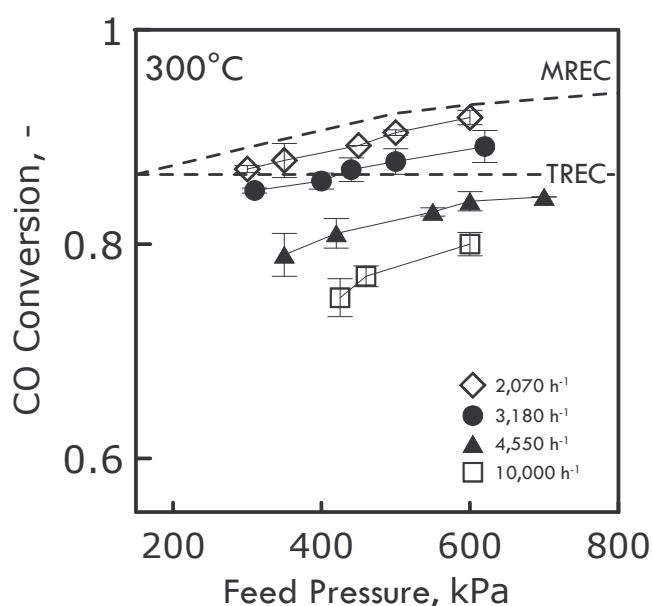


Figura 68 – Conversione del CO in funzione della pressione di alimentazione a differenti GHSV. Temperatura=300°C.

Una bassa GHSV significa anche un alto tempo di permanenza, quindi un maggiore tempo di contatto tra reagenti e catalizzatore che implica la possibilità di ottenere più alte conversioni a parità delle altre condizioni operative. Aumentando la velocità spaziale, il tempo di permanenza si riduce e, di conseguenza, la conversione decresce. Tuttavia, con il reattore combinato sono state ottenute buone conversioni anche ad alte velocità spaziali, superando il TREC per alte pressioni. La rimozione dell'H<sub>2</sub> dall'ambiente di reazione, infatti, agendo positivamente sulla conversione compensa la riduzione del tempo di contatto tra reagenti e catalizzatore.

A tutte le temperature investigate, i migliori risultati in termini di conversione sono stati ottenuti alle alte pressioni di alimentazione. In Figura 69 è riportata la conversione

del CO a 600 kPa, alle diverse GHSV, per il TR e l'MR combinato in funzione della temperatura. In entrambi i casi, le curve mostrano un massimo, più o meno accentuato a seconda della GHSV, in corrispondenza di 300°C circa. A più basse temperature, sia la cinetica di reazione (Capitolo 3 Eq.(26)) che la permeazione (Capitolo 2 Eq.(6)) sono molto lente, sebbene sia la reazione sia favorita da un punto di vista termodinamico. Un incremento di temperatura favorisce sia la cinetica che la permeazione, permettendo la rimozione di una maggiore quantità di idrogeno dall'ambiente di reazione, con conseguente incremento di conversione. Tuttavia, poiché la WGS è una reazione esotermica, alle alte temperature le limitazioni di tipo termodinamico diventano rilevanti riducendo la conversione.

Quest'ultima è sempre significativamente più alta di quella del TR, a parità di condizioni operative. In particolare a 2,070 h<sup>-1</sup> essa supera completamente il TREC raggiungendo una conversione del 93% a 280°C.

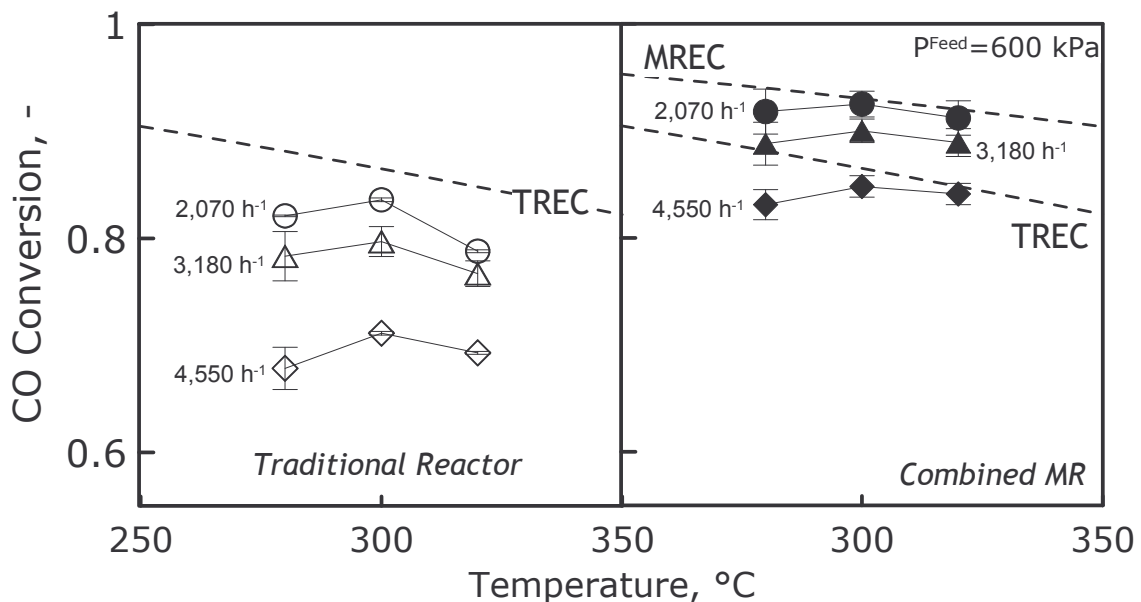


Figura 69 – Conversione di CO in funzione della temperatura a differenti GHSV, per il TR e il reattore a membrana combinato.

Anche a GHSV pari a 3,180 h<sup>-1</sup> la conversione è superiore al TREC raggiungendo il 90% a 300°C. Aumentando la velocità spaziale i vantaggi di conversione si riducono

fino ad ottenere valori prossimi a quelli di un TR alle basse temperature. Ciò è dovuto alla lenta cinetica ed alla ridotta permeazione causati da una bassa temperatura, oltre che una riduzione dei tempi di residenza, che globalmente influenzano negativamente la conversione.

Accanto alla conversione, un parametro di fondamentale importanza nello studio degli MR è il Recovery Index (Eq. (13)), utile per dare una valutazione della capacità estrattiva del sistema.

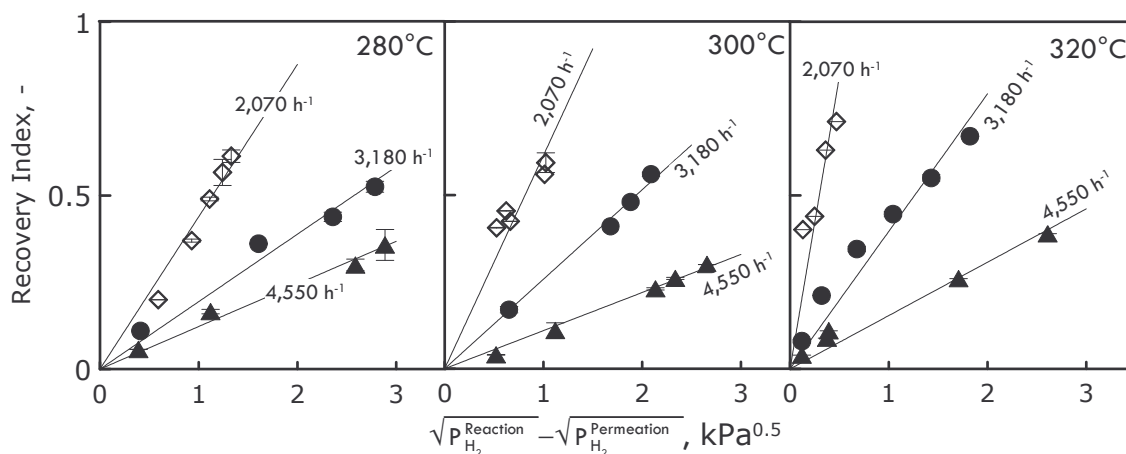


Figura 70 - Recovery Index come funzione di  $\Delta\sqrt{PH_2}$  a tre differenti GHSV e temperature.

A tutte le temperature investigate, il Recovery Index ha mostrato un andamento lineare crescente in funzione della forza spingente (Eq. (4)) (Figura 70). A basse GHSV (2,070 h<sup>-1</sup>), il recupero di idrogeno nel permeato è sempre il più alto in tutto l'intervallo di temperatura, in quanto è maggiore la conversione di CO. Inoltre, a parità di velocità spaziale, RI aumenta con la temperatura in quanto essa favorisce la permeazione.

I migliori risultati in termini di RI sono stati ottenuti a 320°C, per 2,070 h<sup>-1</sup> in cui il 75% circa dell'idrogeno prodotto è stato recuperato completamente puro nel permeato (Figura 71). Sebbene, infatti, a 320°C la reazione sia sfavorita da un punto di vista termodinamico, al contrario la permeazione ne risulta agevolata per cui una maggiore quantità dell'idrogeno prodotto permea attraverso la membrana. Questo andamento è

maggiormente spiccato ad un'alta pressione di reazione, che agevola ulteriormente la permeazione.

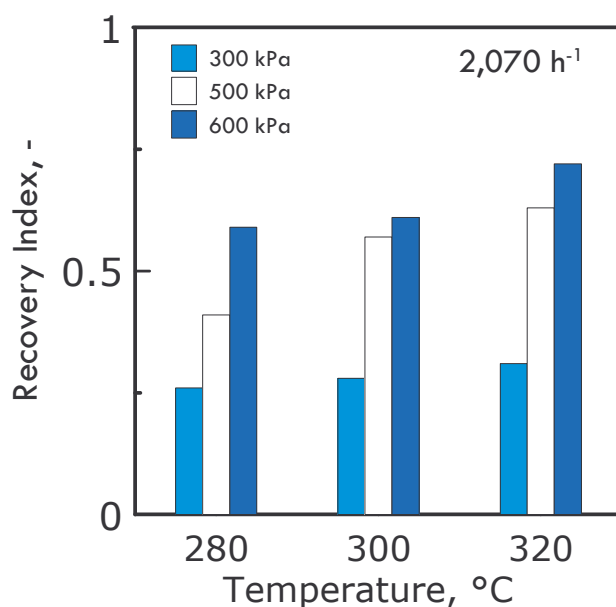


Figura 71 - Recovery Index in funzione della Temperatura a tre differenti pressioni di alimentazione.

L'Extraction Index mostra un andamento simile a RI sebbene sempre inferiore in quanto sperimentalmente non si è mai raggiunta conversione completa. Anche in questo caso, il maggiore EI è stato ottenuto alle più alte temperature e pressione di reazione e alla minore velocità spaziale (Figura 72).

*L'Extraction Index (EI) (Eq (24)) è un nuovo indice che dà indicazioni sulla potenziale capacità estrattiva del MR confrontando la quantità di H<sub>2</sub> permeato rispetto a quella totalmente presente nell'ambiente di reazione se si fosse in condizioni di conversione completa (H<sub>2</sub> alimentato+H<sub>2</sub> prodotto per reazione con conversione completa).*

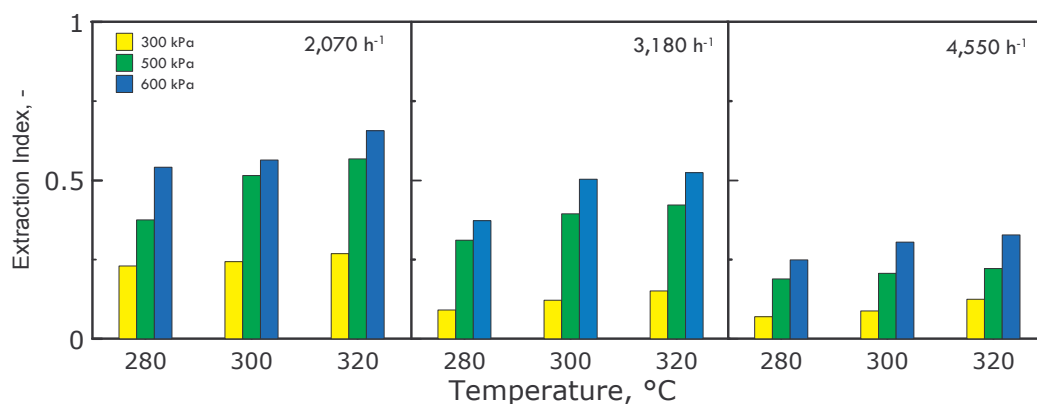


Figura 72 - Extraction Index in funzione della Temperatura a tre differenti pressioni di alimentazione, per tre GHSV.

Per valutare il vantaggio del MR combinato rispetto ad un TR, in termini di volume di reazione, si può utilizzare il Volume Index (Capitolo 2 §2.6.1) (Figura 73-74).

*Volume Index (VI), definito come il rapporto tra il volume di reazione richiesto in un MR e quello di un TR per raggiungere un dato valore di conversione, a fissate condizioni operative (Capitolo 2 §2.6.1).*

Per un fissato valore di temperatura, VI decresce con la pressione di reazione; in particolare, per raggiungere una conversione del 80% (corrispondente al 90% del TREC), il volume di reazione del MR combinato si riduce ad  $\frac{1}{2}$  di quello del TR, lavorando a pressioni superiori a 300 kPa. Inoltre, per temperature superiori a 280°C il VI si riduce ulteriormente. Come già illustrato, un'alta pressione di reazione ed un'alta temperatura favoriscono la conversione, per cui per raggiungerne una fissata, è richiesta minore quantità di catalizzatore.

Nella stessa figura è riportato un confronto con i risultati ottenuti con il modello descritto nel Capitolo 4 che simulava la performance di un semplice MR (configurazione tubo in tubo) dotato di membrana di Pd-Ag. Confrontando quest'ultimo con i risultati calcolati a partire dai dati sperimentali per l'MR combinato, si è osservato che, a 400 kPa e 280°C, il VI del MR singolo è circa pari al 85%, mentre si riduce al 60% nel caso del reattore a configurazione combinata. Questo risultato mostra

chiaramente il vantaggio nell'uso della nuova configurazione, che consente un miglior uso della membrana e quindi l'ottenimento di migliori conversioni e recuperi.

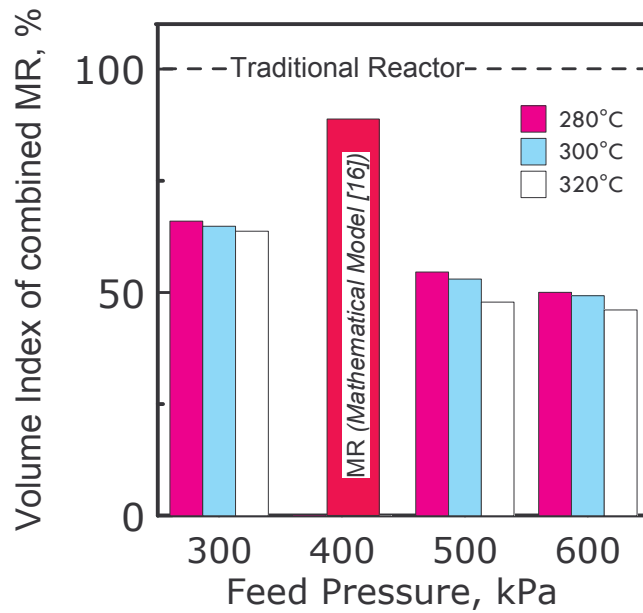


Figura 73 – Volume Index in funzione della pressione di alimentazione a tre differenti temperature.

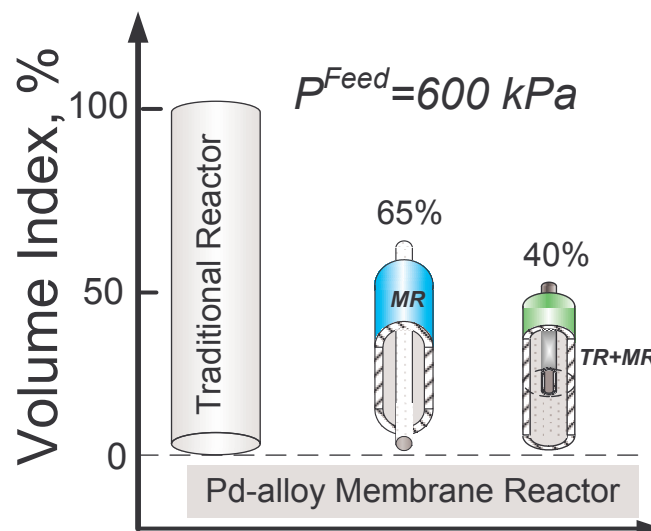


Figura 74 – Confronto dei Volume Index degli MR semplice e combinato.



*Alimentazione costituita da una miscela di syngas*

Lo stesso MR combinato utilizzato per le misure di reazione con alimentazione costituita da soli reagenti, è stato impiegato per condurre le misure di reazione con alimentazione costituita da una miscela di syngas (H<sub>2</sub>O 33%; CO 33%; CO<sub>2</sub> 4%; H<sub>2</sub> 29%; N<sub>2</sub> 1%). La reazione di WGS condotta in un TR con questo tipo di alimentazione, ha dato conversioni notevolmente basse (Figura 75), che non hanno superato il 20%. Secondo la termodinamica del processo, in un TR, la presenza di prodotti nell'ambiente di reazione sfavorisce la produzione di ulteriore prodotto. In virtù di ciò il TREC infatti non supera il 25%, in tutto l'intervallo di temperatura considerato e non è influenzato in alcun modo dalle variazioni di pressione, essendo la WGS una reazione che si sviluppa senza variazione del numero di moli.

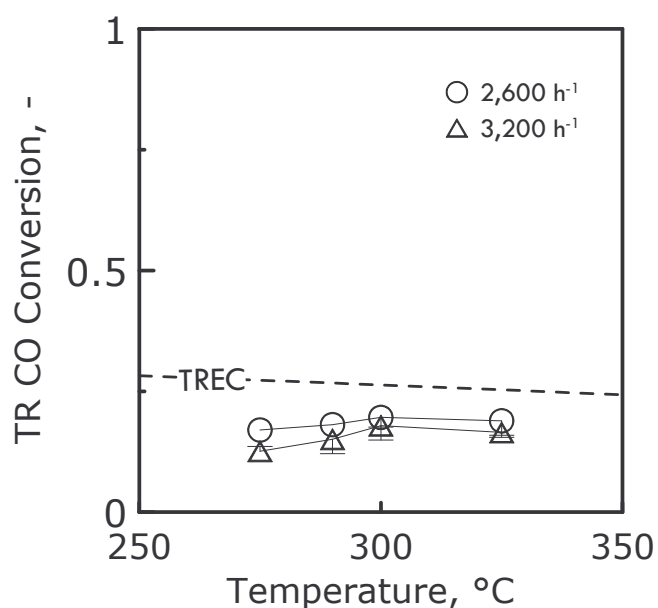


Figura 75 – Conversione del CO nel TR in funzione della Temperatura a differenti GHSV.

In un MR dotato di membrana di Pd-Ag, grazie alla permeazione dell'H<sub>2</sub> attraverso la membrana, si realizza l'allontanamento di un prodotto dall'ambiente di reazione con

conseguente spostamento dell'equilibrio verso un'ulteriore conversione dei reagenti. Sebbene da un punto di vista termodinamico la WGS sia indipendente dalla pressione di alimentazione, in un MR essa ne risulta favorita in quanto la pressione promuove la permeazione e, quindi, l'allontanamento dell' $H_2$  dal volume di reazione, incrementando quindi la conversione. In Figura 76 è riportata la conversione del CO a  $300^\circ C$ , in un MR, in funzione della pressione di alimentazione per due differenti valori di velocità spaziale.

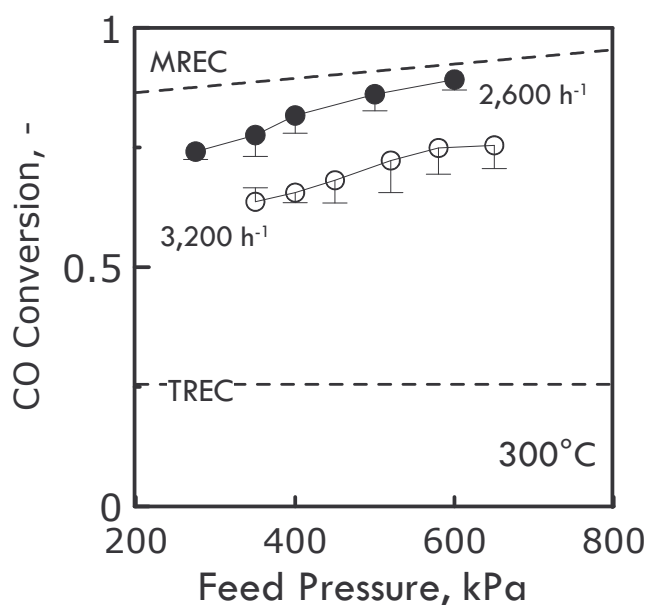


Figura 76 – Conversione del CO in funzione della pressione di alimentazione a differenti GHSV. Temperatura= $300^\circ C$ .

Entrambe le curve mostrano un andamento crescente con la pressione così come la curva della conversione di equilibrio del MR (MREC). Ad una maggiore permeazione di  $H_2$  corrisponde, infatti, un maggiore incremento di conversione rispetto al MR. La differenza di conversione rispetto al TREC è rilevante per entrambe le curve considerate, oscillando in particolare tra il 30% (a  $3,200 h^{-1}$  e 300 kPa) ed il 60% (a  $2,600 h^{-1}$  e 600 kPa) di guadagno. A  $2,600 h^{-1}$  corrispondono sempre maggiori conversioni rispetto alla curva a  $3,200 h^{-1}$ , a parità di tutte le altre condizioni operative, in quanto, come ampiamente illustrato nei paragrafi precedenti, una bassa velocità

spaziale implica maggiori tempi di permanenza e, quindi, maggiore conversione. La curva a  $2,600 \text{ h}^{-1}$ , inoltre, è tanto più vicina al MREC quanto maggiore è la pressione di alimentazione, in quanto agiscono gli effetti combinati di alti tempi di permanenza e favorita permeazione di  $\text{H}_2$ .

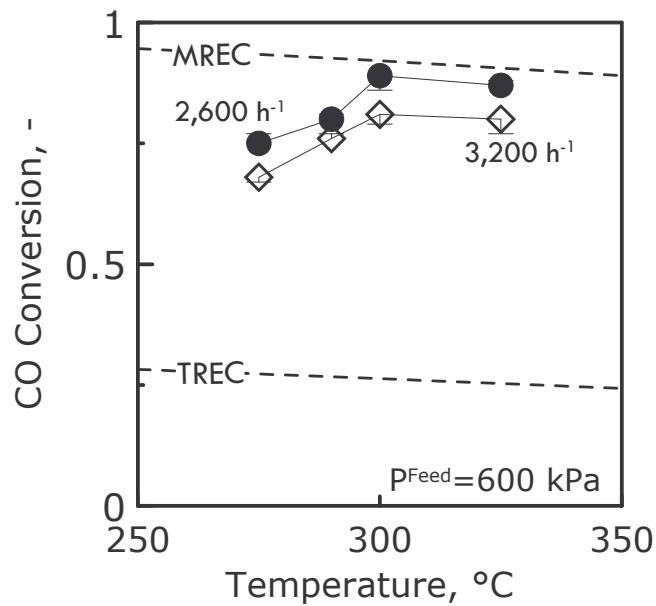


Figura 77 – Conversione di CO in funzione della temperatura a differenti GHSV. Pressione di alimentazione=600 kPa

A tutte le temperature investigate, i migliori risultati in termini di conversione sono stati ottenuti alle alte pressioni di alimentazione. In Figura 77 è riportata la conversione del CO nel MR a 600 kPa, alle diverse GHSV, in funzione della temperatura. Entrambe le curve di conversione mostrano un massimo, più o meno accentuato a seconda della GHSV, in corrispondenza di 300°C circa. Come già illustrato per il caso di alimentazione costituita da soli reagenti, sia la cinetica di reazione (Capitolo 3 Eq. (26)) che la permeazione (Capitolo 2 Eq.(6)) sono sfavorite dalle basse temperature, sebbene sia favorita la termodinamica, essendo la WGS una reazione esotermica. Maggiori conversioni sono ottenute incrementando la temperatura, la quale agevola sia cinetica che permeazione. Tuttavia, alle alte temperature diventano rilevanti le limitazioni di tipo termodinamico che provocano una riduzione della conversione.

Quest'ultima è sempre significativamente più alta di quella di equilibrio del TR, a parità di condizioni operative. In particolare a  $2,600 \text{ h}^{-1}$  raggiungendo una conversione del 89 a  $300^\circ\text{C}$ .

A tutte le temperature investigate, il Recovery Index ha mostrato un andamento lineare crescente in funzione della forza spingente (Eq. (4)) (Figura 78).

A  $2,600 \text{ h}^{-1}$ , il recupero di idrogeno nel permeato è sempre il più alto in tutto l'intervallo di temperatura, in quanto è maggiore la conversione di CO. Inoltre, a parità di velocità spaziale, RI aumenta con la temperatura in quanto essa favorisce la permeazione.

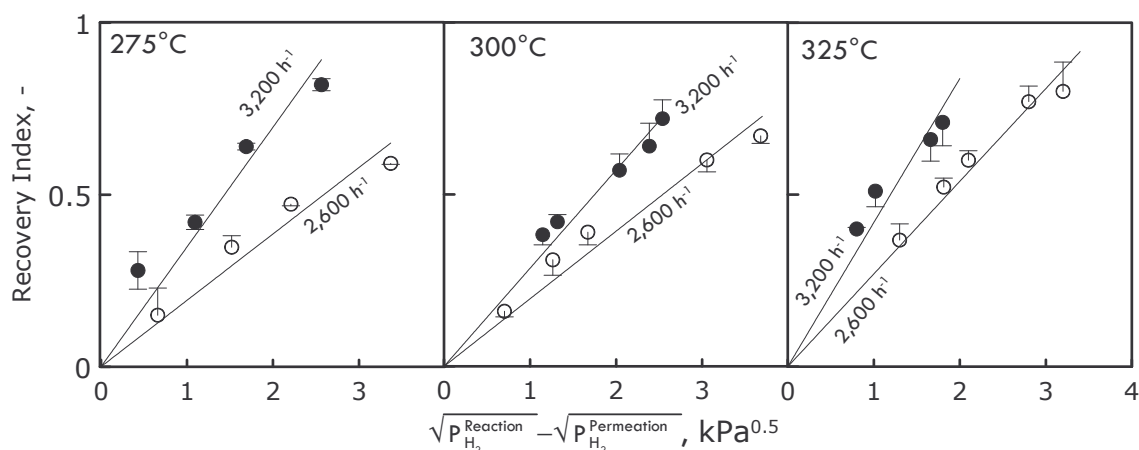


Figura 78 - Recovery Index come funzione di  $\Delta\sqrt{PH_2}$  a tre differenti GHSV e temperature.

I migliori risultati in termini di RI sono stati ottenuti a  $325^\circ\text{C}$  e  $600 \text{ kPa}$ , per  $2,600 \text{ h}^{-1}$  in cui l'80% circa dell'idrogeno prodotto è stato recuperato puro nel permeato (Figura 79). Sebbene, infatti, a  $325^\circ\text{C}$  la reazione sia sfavorita da un punto di vista termodinamico, al contrario la permeazione ne risulta agevolata per cui una maggiore quantità dell'idrogeno prodotto permea attraverso la membrana. Se si confronta il RI ottenuto alimentando una miscela costituita da soli reagenti con questi risultati, si osserva che, a parità di condizioni operative, nel secondo caso si ottiene un RI maggiore. Ciò è attribuibile al fatto che l'alimentazione da syngas contenendo già  $H_2$  fa sì che già all'ingresso del MR combinato sia presente una notevole forza spingente che

permette un completo utilizzo di tutta l'area di membrana a disposizione, consentendo un maggiore RI. Questo andamento è maggiormente spiccato ad un'alta pressione di reazione, che agevola ulteriormente la permeazione ed ad una bassa GHSV che aumenta i tempi di residenza dei reagenti nel reattore.

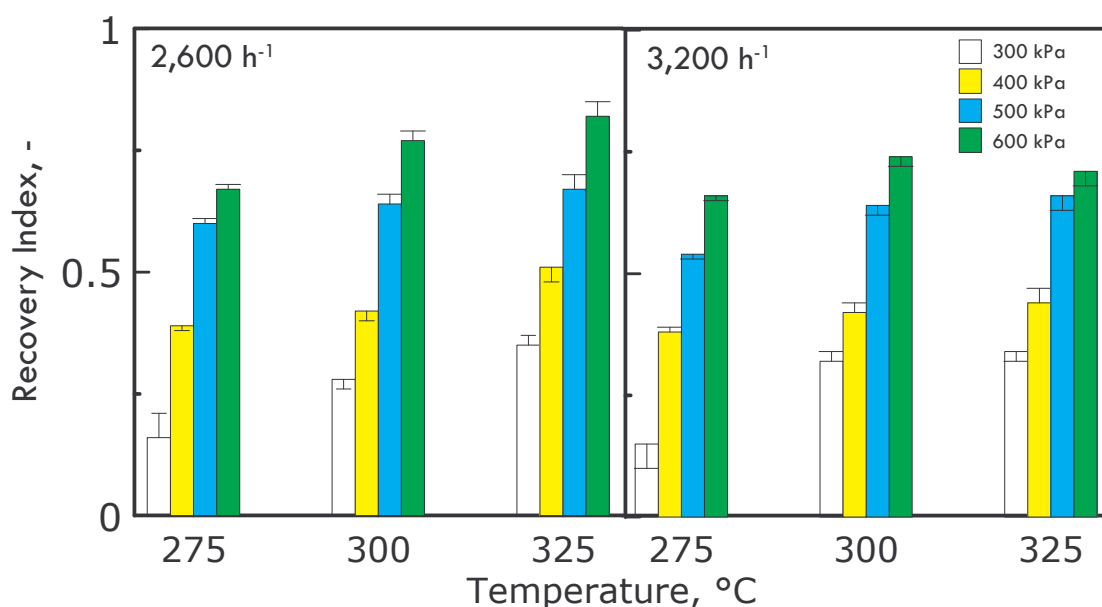


Figura 79 - Recovery Index in funzione della Temperatura a tre differenti pressioni di alimentazione, per due diversi valori di GHSV.

Così come il RI anche EI (Eq. (24)) cresce con la temperatura e la pressione di alimentazione ed è più alto alle basse velocità spaziali (Figura 80).

Analogamente al RI, il migliore sfruttamento della superficie permeativa a disposizione, dovuto alla maggiore forza spingente all'ingresso del MR, favorisce la capacità estrattiva potenziale del sistema rispetto al caso precedente, per cui EI è più alto a tutte le condizioni operative, arrivando al 70% contro il 60% del caso di alimentazione costituita da soli reagenti.

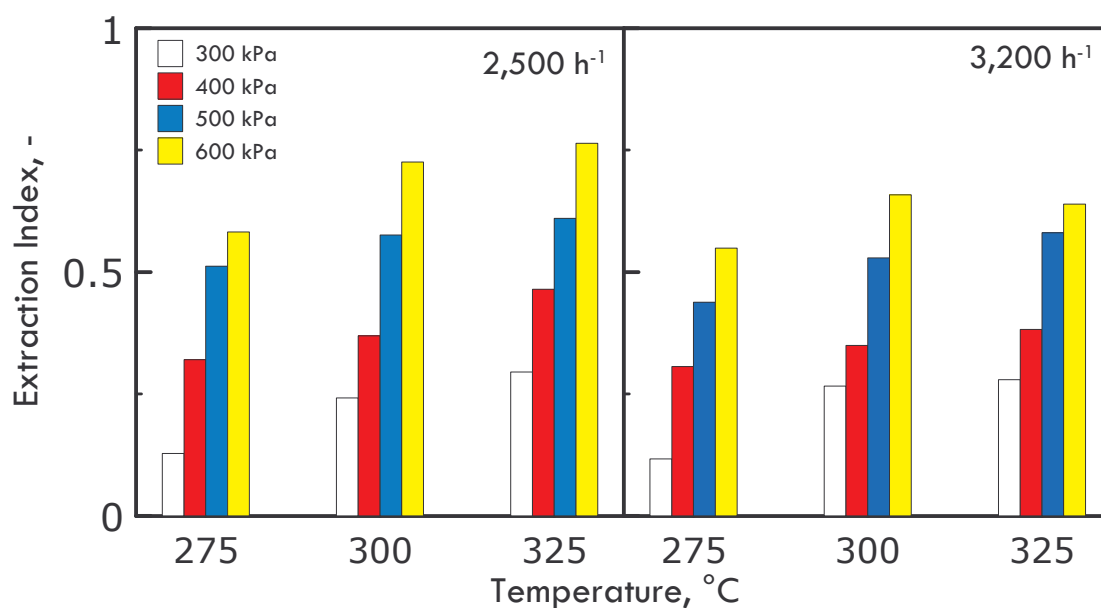


Figura 80 - Extraction Index in funzione della Temperatura a quattro differenti pressioni di alimentazione, per due differenti GHSV.

Da quanto si è analizzato nel Capitolo 2, si è dedotto che, per quanto concerne l'indicazione immediata del vantaggio di un MR rispetto ad un TR, mentre il Volume Index è più adeguato nel caso di miscele di alimentazione costituite da soli reagenti, il Conversion Index lo è nel caso di miscele di alimentazione contenenti anche i prodotti ed altre specie.

*Il Conversion Index (CI) (Capitolo 2-§2.6.2), confrontando i valori di conversione ottenuti rispettivamente in un MR ed in un TR, nelle stesse condizioni operative, dà una valutazione del guadagno netto di conversione, quando si opera con lo stesso volume di reazione.*

Il conversion Index per il caso in esame, a 325°C, mostra un andamento crescente con la temperatura e varia tra 3 a circa 5 (Figura 81). Ciò significa che, a parità di volume di reazione, la conversione del CO nel MR combinato è dalle 3 alle 5 volte quella ottenuta nel TR, a parità di tutte le altre condizioni operative. Chiaramente, il CI è favorito dalle alte pressioni di reazione, a causa dell'agevolata permeazione e dalle basse velocità spaziali per l'aumento dei tempi di residenza: entrambi favoriscono l'incremento di conversione. Il CI ottenuto alle altre temperature è tendenzialmente simile a quello a

325 °C, in quanto, sebbene sia la conversione del MR che quella del TR sono più basse, il loro rapporto resta pressoché lo stesso.

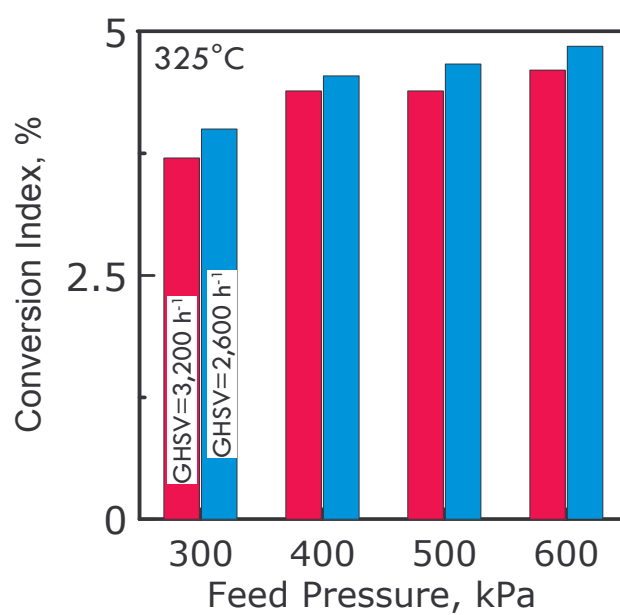


Figura 81 – Conversion Index in funzione della pressione di alimentazione a due differenti GHSV.

### 5.2.2 Impianto integrato: Reattore a membrana di Pd-Ag – PEMFC

Successivamente alla caratterizzazione del MR combinato attraverso le misure di permeazione e reazione, che ha portato all'individuazione delle condizioni ottimali di funzionamento, si è proceduto all'integrazione di questo con una PEMFC commerciale, e si è condotta l'analisi della performance dell'impianto integrato, alimentando il reattore con la miscela di syngas.

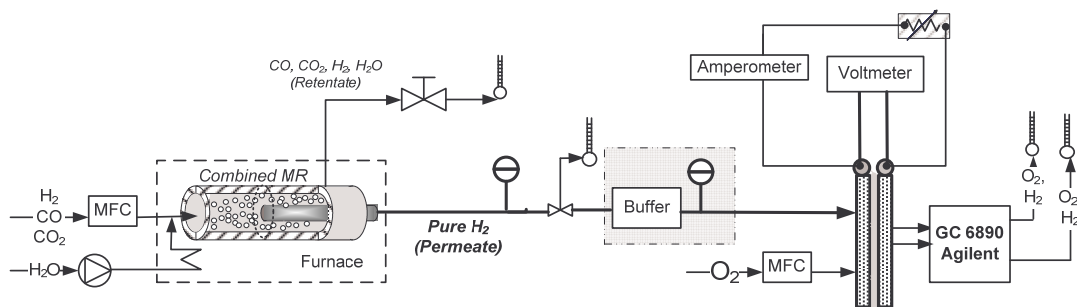


Figura 82 – Apparecchiatura sperimentale per l'impianto integrato

In particolare, si sono analizzate due soluzioni operative:

1. Collegamento diretto del permeato proveniente dal MR combinato con la PEMFC
2. Introduzione di un buffer tra il permeato proveniente dal MR combinato e la PEMFC, al fine di stabilizzare il flusso di permeato prima di essere alimentato alla PEMFC

Lo studio è stato focalizzato all'analisi delle prestazioni del sistema integrato, andando a valutare la stabilità sia del flusso di H<sub>2</sub> permeato da alimentare alla PEMFC, sia la capacità dell'intero sistema di mantenere prestazioni stabili nel tempo. Va sottolineato che non si è proceduto ad un dimensionamento della PEMFC in funzione della portata di H<sub>2</sub> permeato, in quanto è stata utilizzata una PEMFC, già in dotazione del laboratorio ed utilizzata per la precedente sperimentazione per la quale era stata dimensionata. Al



contempo il reattore testato non è stato dimensionato in funzione delle necessità della PEMFC, in quanto anche in questo caso è stata utilizzata un'apparecchiatura già in possesso del laboratorio. A seguito degli esperimenti condotti per la caratterizzazione del MR combinato, la PEMFC si è mostrata sottodimensionata rispetto alla corrente di permeato proveniente dal MR combinato ed ad essa alimentata. Ciò, da un punto di vista prettamente sperimentale, ha portato, come sarà mostrato in seguito, ad avere efficienze di impianto e di fuel cell basse (§5.1.3 Eq. (42)-(43)), in quanto una parte dell' $H_2$  alimentato alla PEMFC è andato perso per ingenti fenomeni di crossover. Essi, infatti, come descritto dai paragrafi precedenti, dipendono fortemente dalla portata di idrogeno alimentata alla PEMFC e sono tanto più favoriti quanto più essa è sovradimensionata rispetto alla cella stessa. Soluzione a questo problema sarebbe stata o quella di procedere ad uno stoccaggio dell'idrogeno, gestendo opportunamente la portata di alimentazione della FC attraverso l'ausilio di un controllore di portata, o l'assemblaggio di più PEMFC in serie da un punto di vista elettrico. Entrambe le soluzioni ed, in particolare, la prima, vista la non disponibilità in laboratorio della strumentazione necessaria per questo tipo di sperimentazione, richiedevano tempi relativamente lunghi per l'acquisto e l'assemblaggio dei nuovi pezzi dell'impianto. Poiché questa parte di sperimentazione è stata sviluppata negli ultimi mesi del terzo anno di corso di dottorato, si è deciso di procedere nel seguente modo:

Si è condotta la sperimentazione con l'impianto originario. Una volta testato, si è proceduto con il dimensionamento della PEMFC necessaria per sfruttare quasi tutta la corrente di  $H_2$  permeato. Poiché la portata di permeato dipende dalle condizioni operative del MR combinato, il dimensionamento è stato fatto considerando la massima portata di  $H_2$  permeato, valutata sperimentalmente. È risultato che, consumando tutto l' $H_2$  alimentato, si riuscivano a produrre circa 4.4 W di potenza. Attraverso una estrapolazione a partire dai dati sperimentali, si è considerato il caso in cui due PEMFC, da 2 W ciascuna, fossero assemblate in serie, assumendo che la seconda funzionasse allo stesso modo della prima. In tal modo si sono potute valutare le corrette efficienze di impianto, sebbene non si sia avuto un riscontro sperimentale. Tuttavia, si ritiene che l'assunzione fatta sia tale per cui i risultati ottenuti ben corrispondono al caso reale.

L'apparato sperimentale relativo al MR combinato è rimasto inalterato rispetto a quanto descritto in precedenza. Nella seconda fase di sperimentazione, tra il reattore e la PEMFC è stato introdotto un buffer consistente in un tubo molto lungo arrotolato, il cui scopo è la stabilizzazione della corrente di H<sub>2</sub> permeato previa sua alimentazione alla FC. La PEMFC utilizzata nella sperimentazione è di 2 W con caratteristiche ed impianto sperimentale del tutto analoghe a quelle descritte per l'impianto integrato soluzione A.

Prima di procedere all'integrazione delle due unità dell'impianto si è valutato se effettivamente la presenza del buffer prima dell'alimentazione alla PEMFC fosse utile per smorzare le oscillazioni provenienti dal MR combinato. La corrente di permeato proveniente dal MR può, infatti, non avere un flusso stabile nel tempo a causa delle perturbazioni che potrebbero generarsi a monte di essa quali per esempio, problemi legati alla stabilità nel tempo della reazione, della permeazione etc. Queste oscillazioni di flusso, se non smorzate, si ripercuotono direttamente sul corretto funzionamento della PEMFC, che non erogherà, sebbene in stato stazionario, un valore di potenza stabile e costante nel tempo. Il buffer, consistente in un volume morto abbastanza grande, tende a ridurre le oscillazioni di flusso.

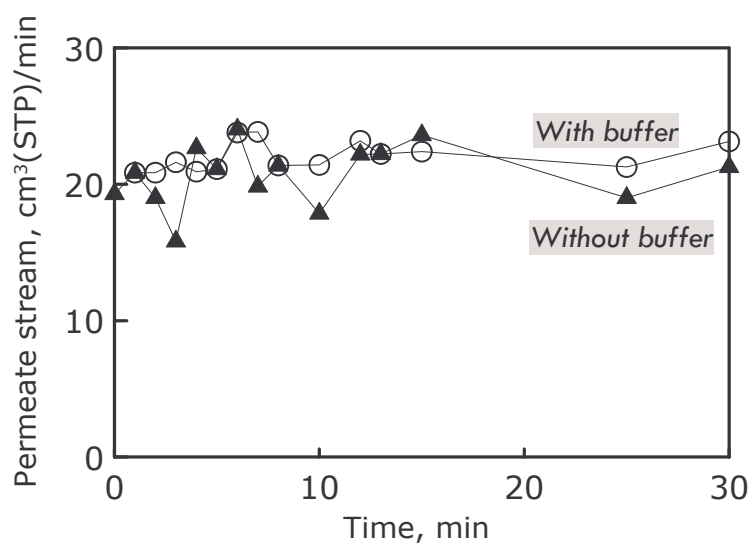


Figura 83 – Portata di permeato in funzione del tempo di misura.

Dall'analisi sperimentale si rileva, infatti, che in assenza del buffer la corrente di permeato proveniente dal reattore non ha un andamento stabile nel tempo (Figura 83), mostrando oscillazioni notevoli durante il tempo di analisi. Al contrario, la presenza del buffer, provvedendo ad una stabilizzazione del flusso di permeato, assicura una certa stabilità per tutto il tempo di analisi.

Per confermare quanto affermato relativamente all'effetto che le oscillazioni di flusso provocano sulla performance della PEMFC, sono state effettuate alcune prime misure integrando MR combinato e PEM-FC, rispettivamente, in assenza ed in presenza di buffer, e valutandone le prestazioni nel tempo (Figura 84).

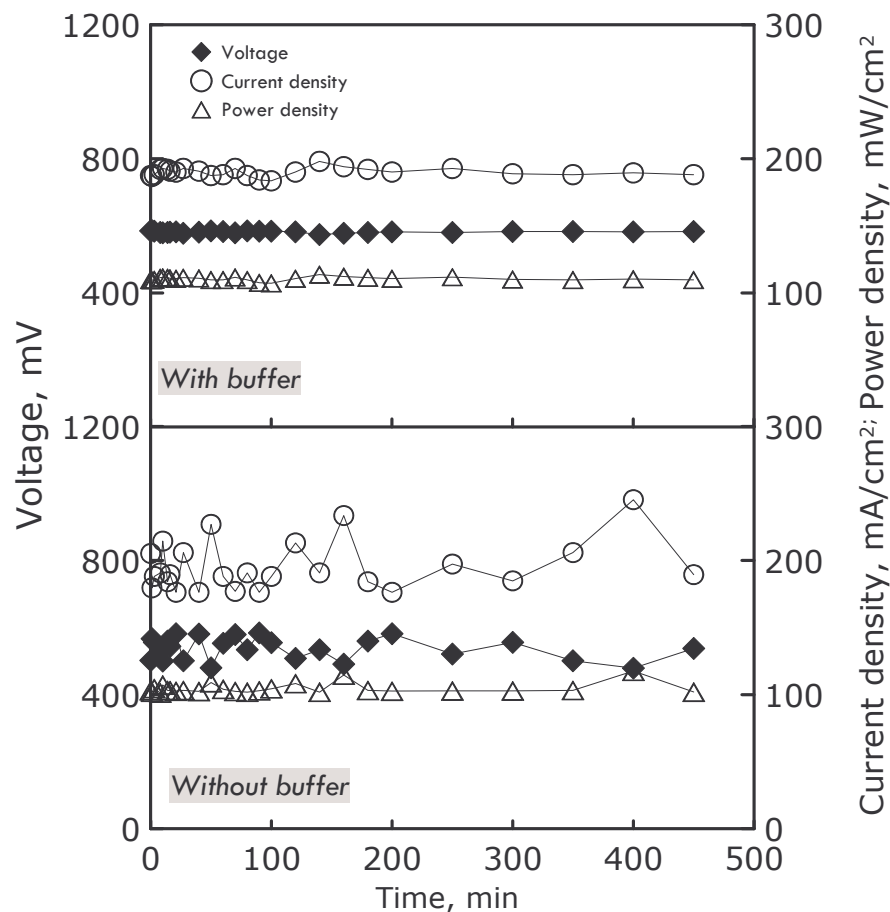


Figura 84 – Voltaggio, densità di corrente e densità di Potenza in funzione del tempo di misura

L'assenza di buffer ha provocato oscillazioni consistenti sulla potenza erogata, per tutto il tempo di analisi di circa 8 ore. Al contrario, le prestazioni della PEMFC sono state abbastanza stabili per tutto l'intervallo di tempo, quando si è introdotto il buffer prima dell'alimentazione. Le misure successive, sono quindi state condotte sempre in presenza di buffer.

Figura 85 riporta le misure potenziometriche condotte con l'impianto integrato, al variare delle condizioni operative del MR combinato. In particolare, si è considerata una temperatura costante del MR pari a 290°C, in corrispondenza della quale, nella sperimentazione sul singolo MR combinato, si sono ottenuti buoni risultati in termini di conversione e recupero. Le curve di polarizzazione sono state ricavate per tre valori di pressione alimentazione del reattore a 2,600 h<sup>-1</sup> e 3,200 h<sup>-1</sup>.

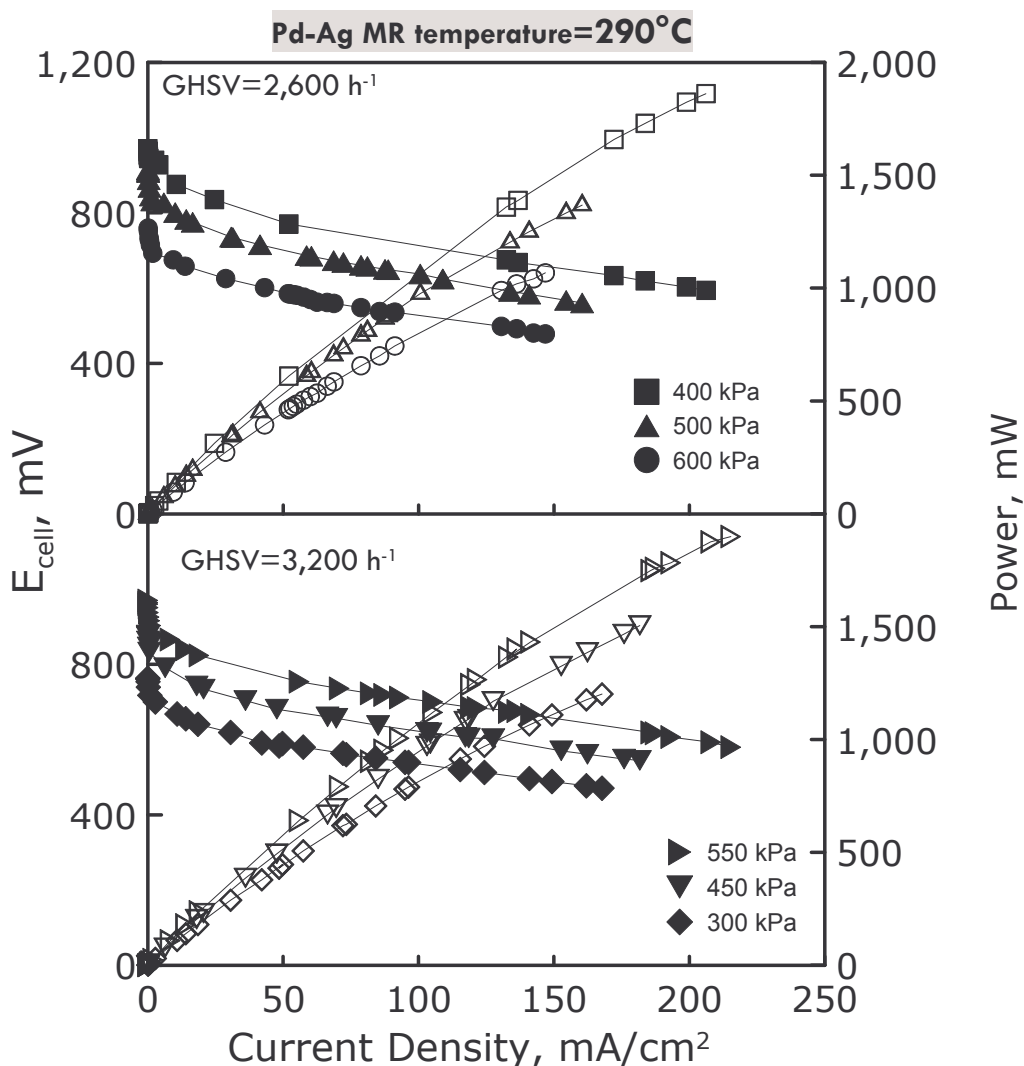


Figura 85 – Voltaggio e Potenza erogata in funzione della densità di corrente, per due differenti GHSV e tre diverse pressioni di alimentazione del MR

Il potenziale di cella segue un andamento decrescente rispetto alla densità di corrente, mentre la potenza erogata mostra un trend crescente, per tutte le condizioni operative considerate. In particolare, a 3,200 h<sup>-1</sup>, sia  $E_{cell}$  che la potenza aumentano all'aumentare della pressione di alimentazione del MR combinato, in quanto ad essa corrisponde un incremento della portata di H<sub>2</sub> permeato e quindi alimentato alla PEMFC. Al contrario, a 2,600 h<sup>-1</sup> entrambe le variabili sono più basse alle alte pressioni di alimentazione del purificatore. Per come già illustrato nel paragrafo 5.1.3, per ogni fuel cell esiste un massimo di portata di alimentazione per il buon funzionamento della stessa; al di sotto

di essa, la fuel cell non viene sfruttata al pieno delle sue potenzialità in quanto l' $H_2$  alimentato non è sufficiente ad assicurare l'ottenimento del massimo di potenza erogabile. Al contrario, superando il valore ottimale di portata di alimentazione, diventano rilevanti i fenomeni di crossover che riducono le prestazioni della fuel cell, in quanto all'interno di essa si sviluppano reazioni non utili tra  $H_2$  ed  $O_2$  che utilizzano il catalizzatore all'anodo ed al catodo senza produrre corrente elettrica. Dalle misure di reazione, si è dedotto che le basse velocità spaziali e le alte pressioni di reazione favoriscono la produzione e, quindi, la permeazione ed il recupero di  $H_2$ . Nel caso in esame, la portata ottimale di funzionamento della PEMFC è stata valutata pari a  $25 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{min}$ . La portata di  $H_2$  permeato nel MR combinato, a  $3,200 \text{ h}^{-1}$  era compresa tra  $14\text{-}28 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{min}$ , mentre, a  $2,600 \text{ h}^{-1}$ ,  $F_{H_2}^{\text{permeato}}=[22\text{-}37 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{min}]$ . Di conseguenza, quando il reattore lavora alla più bassa GHSV, la portata di permeato e quindi di alimentazione alla fuel cell, supera quella ottimale di funzionamento, riducendo di conseguenza la performance della PEMFC. Quanto affermato è maggiormente comprensibile se si osserva l'andamento delle efficienze di impianto la variare della pressione di alimentazione del MR combinato.

*La "FC fuel efficiency" è definita come il rapporto tra l' $H_2$  convertito in corrente elettrica ( $F^d$ ) e l' $H_2$  totalmente alimentato alla PEM-FC ( $F^2$ ) (Eq.(43)).*

*L'efficienza dell'impianto integrato a membrana confronta la quantità di  $H_2$  convertita effettivamente in corrente elettrica con quella totale alimentata all'impianto stesso (Eq. (47)).*

Figura 86 riporta l'efficienza dell'impianto integrato a membrana e l'efficienza della FC come funzioni della pressione di alimentazione del MR combinato, a  $2,600 \text{ h}^{-1}$ . In particolare, sono mostrate le curve relative al funzionamento della singola fuel cell utilizzata negli esperimenti e quelle calcolate per estrapolazione a partire dai dati sperimentali, considerando il caso in cui due PEMFC, da  $2 \text{ W}$  ciascuna, siano assemblate in serie, assumendo che la seconda funzioni allo stesso modo della prima.

Per la singola FC, entrambe le efficienze calano all'aumentare della pressione di alimentazione. In particolare, l'efficienza di fuel cala dal  $75\% @400 \text{ kPa}$  al  $20\% @ 600 \text{ kPa}$ , in quanto aumenta la quantità di  $H_2$  perso per crossover. Per questo motivo si

riduce anche la efficienza globale di impianto, in particolare alle alte pressioni di reazione. Sebbene, infatti, una maggiore pressione di reazione favorisca il recupero di  $H_2$  e quindi permetta di ridurre la quantità di  $H_2$  perso nel retentato, parte di questo viene perso per crossover di cella, provocando un calo di efficienza globale.

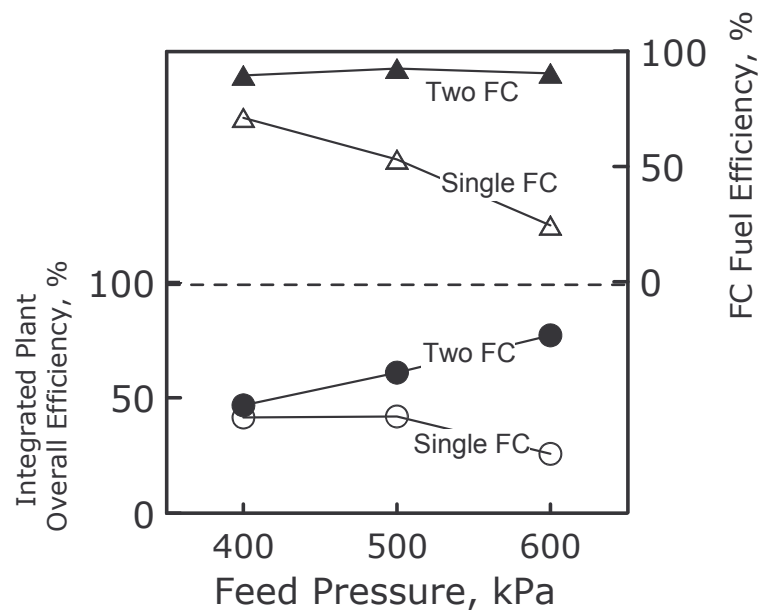


Figura 86 – Efficienza dell’impianto integrato a membrana ed efficienza della FC come funzioni della pressione di alimentazione del MR combinato. Valori calcolati dai dati sperimentali (Simboli vuoti); Valori estrapolati a partire dai dati sperimentali.

Considerando il caso in cui siano presenti due fuel cell, si osserva un notevole aumento dell’efficienza di FC in quanto la portata di  $H_2$  permeato proveniente dal MR combinato, divisa egualmente per alimentare le due FC, è consumata quasi tutta per produrre elettricità, riducendo i fenomeni di crossover. L’efficienza di cella si attesta, infatti, di un valore pressoché costante del 95% in tutto l’intervallo di pressione. L’efficienza di impianto cresce all’aumentare della pressione di reazione, in quanto all’aumentare della forza spingente diminuisce la quantità di  $H_2$  perso nel retentato ed, allo stesso tempo, l’efficienza della fuel cell si mantiene comunque alta.

### 5.3 Conclusioni

In questo capitolo è stato affrontato lo studio sperimentale di alcune soluzioni impiantistiche a membrana per la fase di upgrading di correnti di reformer con l'obiettivo di produrre idrogeno puro per celle a combustibile.

- Soluzione A: Impianto integrato a membrana costituito da un reattore a membrana porosa di silice per la reazione di Water Gas Shift con, in serie sulla corrente di permeato uscente dal MR, un purificatore a membrana di Pd-Ag, il cui permeato costituisce l'alimentazione di una PEMFC.
- Soluzione B: Impianto integrato a membrana costituito da un solo stadio di reazione/purificazione consistente in un reattore a membrana di Pd-Ag in configurazione combinata per la reazione di Water Gas Shift, il cui permeato è alimentato ad una PEMFC.
- Soluzione C: Impianto integrato a membrana costituito da un solo stadio di purificazione consistente in un purificatore a membrana di Pd-Ag, il cui permeato è alimentato ad una PEMFC.

Tutti e tre i sistemi hanno dato buoni risultati in termini di:

- Alte conversioni di CO (escluso il caso della soluzione C)
- Alti recuperi di idrogeno puro
- Soddisfacenti prestazioni della PEMFC in termini di potenza erogata.

Tuttavia, da un primo confronto tra i sistemi, la soluzione B si è dimostrata quella più conveniente sia in termini di efficienza globale di impianto che in termini di riduzione dei volumi di impianto.

Le efficienze globali di impianto, nelle migliori condizioni operative individuate per ciascuno dei tre casi, risultano essere:

<b><i>Tipo di impianto</i></b>	$\mathcal{E}_{Integrated\ Plant}$
<u>Soluzione A</u> : MR con membrana di silice-Purificatore a membrana di Pd-Ag- PEMFC	35%
<u>Soluzione B</u> : MR con membrana di Pd-Ag-PEMFC	85%
<u>Soluzione C</u> : Purificatore a membrana di Pd-Ag-PEMFC	70%



Un'analisi economica approfondita è tuttavia richiesta per confrontare effettivamente le varie soluzioni progettuali.

Da considerazioni del tutto generali si deduce comunque che:

La soluzione B, presenta uno stadio di reazione in cui è presente una membrana di Pd-Ag, abbastanza onerosa da un punto di vista di costi fissi di impianto, ma che non richiede ulteriori stadi di trattamento.

Al contrario, la soluzione A prevede l'utilizzo di un MR dotato di membrana di silice supportata, quindi meno costosa rispetto ad un reattore con membrana di Pd-Ag. Tuttavia, poiché il tipo di membrana presente nel MR non consente di ottenere una corrente di permeato completamente pura in idrogeno (avendo contenuto di CO prossimo al 10% ) è previsto un ulteriore stadio di purificazione a valle del reattore. Quest'ultimo dotato di membrana di Pd-Ag, sebbene di dimensioni ridotte in quanto necessario a trattare la sola corrente di permeato del MR, aggiunge comunque ulteriori costi di impianto.

La soluzione C comunque non prevede l'abbattimento del CO e come tale presenta problemi legati all'impatto ambientale.

*Le affermazioni proposte richiedono comunque conferma attraverso un'approfondita analisi economica di impianto, che non è stata oggetto di questa tesi.*



## ***Conclusioni***

Obiettivo di questo lavoro di tesi è stata la produzione di idrogeno puro per PEM fuel cells. Per raggiungere questo scopo si è puntato sulla tecnologia a membrana per la produzione/separazione/purificazione di idrogeno, con particolare riferimento al trattamento delle correnti provenienti da impianti di reforming.

Si è affrontato quindi lo studio di un impianto integrato a membrana, proponendo l'analisi di alcune soluzioni progettuali per lo stadio di upgrading, attraverso la reazione di water gas shift (WGS). Il tutto si è sviluppato nell'ottica di integrazione di sistemi a membrana in impianti tradizionali già esistenti.

L'approccio utilizzato nello studio di questa nuova soluzione progettuale si muove nella logica della Process Intensification Strategy, puntando ad una più efficiente resa del processo ed ad una riduzione dei volumi di impianto. Seguendo quest'ottica, sono stati definiti due nuovi indici di prestazione utili per dare un'immediata indicazione del vantaggio dell'uso dei reattori a membrana rispetto alle apparecchiature tradizionali. Il volume index ha consentito, infatti, di valutare la compattezza e la modularità di un reattore a membrana rispetto ad un TR, con il conversion index l'alta produttività.

Per le varie soluzioni di impianto integrato a membrana proposte, è stato studiato l'effetto della pressione di alimentazione come sola forza spingente promotrice della permeazione, in assenza di sweep gas, usualmente utilizzato in letteratura. L'effetto della pressione di alimentazione si è sperimentalmente concretizzato in:

- Aumento della conversione di reazione, sempre maggiore di quella di un reattore tradizionale (TR) e superiore a quella di equilibrio di quest'ultimo alle alte pressioni
- Correnti di permeato costituite da idrogeno puro che non richiede ulteriori carichi di separazione previo suo utilizzo in PEMFC
- Aumento del recupero di correnti di permeato costituite da idrogeno puro
- Correnti di retentato ricche in CO<sub>2</sub> già compressa e concentrata, facilmente recuperabile
- Riduzione dei volumi di reazione rispetto al reattore tradizionale.

Le alte pressioni di alimentazione hanno permesso di ridurre notevolmente il volume di reazione di un reattore a membrana (MR), influenzando sempre positivamente (nel caso di WGS in un MR dotato di membrana di Pd-Ag) la conversione. Questo risultato è stato

confermato anche dall'analisi modellistica che ha permesso di esplorare un più ampio spettro di pressioni di alimentazione: per esempio a 280°C e 1,500 kPa il volume di reazione di un MR dotato di membrana di Pd-Ag è risultato circa il 25% di quello di un tradizionale, per ottenere un fissato valore di conversione.

Sperimentalmente si è successivamente realizzata l'integrazione dei vari impianti integrati a membrana con una PEM-FC, analizzando l'effettiva realizzabilità del sistema nel suo insieme e le prestazioni di quest'ultimo anche in termini di potenza finale erogata.

*Globalmente, le soluzioni di impianto integrato a membrana hanno mostrato buoni risultati in termini di efficienza dell'impianto. Esse quindi risultano essere una valida alternativa ai sistemi di produzione tradizionali, nonché una valida soluzione per i sistemi di produzione di energia "pulita" in stazionario e per i "fuel processor on-board".*

**Lista dei simboli**

$A$	Area di membrana, $m^2$
$C$	Concentrazione, $mol/m^3$
$C_p$	Calore specifico, $J/(mol\ K)$
$d$	Diametro, $m$
$D$	Diffusività, $m^2/s$
$\Delta P^{Sievvert}_{H_2}$	Forza spingente dell' $H_2$ secondo la legge di <i>Sieverts</i> , $Pa^{0.5}$
$E$	Energia di attivazione, $J/mol$
$E_{cell}$	Potenziale di cella, $V$
$F$	Portata molare di alimentazione, $mol/s$
$h$	Entalpia, $J/mol$
$i$	Densità di corrente, $A/cm^2$
$I$	Sweep factor, -
$ID$	Diametro interno, $m$
$J$	Flusso permeativo, $mol/m^2\ s$
$k$	Costante cinetica, vedi equazione correlata
$K_{eq}$	Costante di equilibrio, -
$L$	Lunghezza, $m$
$m$	Rapporto molare di alimentazione, -
$OD$	Diametro esterno, $m$
$P$	Pressione, $Pa$
$Pe_0$	Fattore pre-esponenziale: Permeabilità, $mol/(m\ s\ Pa^{0.5})$
$Q$	Portata volumetrica, $m^3(STP)/s$
$R$	Costante dei gas, $82.05\ cm^3\ atm/(g\text{-}mol\ K)$
$RI$	Indice di recupero, -
$r_{ij}$	$J^{esima}$ velocità di reazione per la specie $i^{esima}$ , $mol/(m^3\ s)$
$S$	Sezione di attraversamento, $m^2$
$SF$	Separation Factor, -

$T$	Temperatura, °C or K
$t$	Tempo, s
$U$	Coefficiente globale di scambio termico, W(m <sup>2</sup> K)
$V$	Volume, m <sup>3</sup>
$VI$	Volume Index, %
$W_{\text{Catalyst}}$	Massa di catalizzatore, g
$X$	Conversione, –
$Y_i$	Frazione molare della specie <i>i</i> -esima, –
$z$	Coordinate assiali, m

### Lettere greche

$\Phi$	Flusso entalpico associate alla permeazione dell'idrogeno, J/(m <sup>2</sup> s)
$\Pi$	Permeanza, mol/(m <sup>2</sup> s Pa <sup>0.5</sup> )
$\Psi$	Calore generato per reazione chimica, J/(m <sup>3</sup> s)
$\delta$	Spessore di membrana, m
$\varepsilon$	Porosità, –
$\varepsilon_{ip}$	Efficienza dell'impianto integrato, -
$\eta$	Fattore di efficienza del catalizzatore, -
$\eta_{\text{FC}}$	Efficienza della fuel cell, -
$\rho$	Densità, g/m <sup>3</sup>
$\tau$	Tempo di permanenza, s

### Acronimi

B.C.	Condizioni al contorno
FC	Fuel cell
GHSV	Velocità spaziale (STP), s <sup>-1</sup>
I.C.	Condizioni iniziali
MR	Reattore a membrana
MREC	Conversione di equilibrio del reattore a membrana

PEMFC	Polymeric electrolyte membrane fuel cell
STP	Standard temperature (25°C) and pressure (1 bar)
TR	Reattore tradizionale
TREC	Conversione di equilibrio del reattore tradizionale
WGS	Water Gas Shift

**Numeri adimensionali**

Da	Numero di Damkhöler, -
$\Phi$	Numero di Thiele



## ***Bibliografia***

1. Kefner III J.F. , "Global energy systems transition", 1850–2150.
2. Heinzl A., Vogel B., Hübner P., "Reforming of natural gas-hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems", *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 202-207.
3. Mariani E, "Chimica Applicata e Industriale", UTET Torino, (1972) 478-489, 547, 575.
4. ENI Enciclopedia del Petrolio e del Gas Naturale, Carlo Colombo Editore, (1967) 671-681
5. Romer S., Romer A., "L'idrogeno", 2002
6. Saracco, G., Neomagus H.W.J.P., Versteeg G.F., Van Swaaij W.P.M., "High-temperature membrane reactors: Potential and problems", *Chem. Eng. Sci*, 54 (13-14) (1999), 1997-2017
7. M. Ronchetti, A. Iacobazzi "Celle a combustibile, Stato di sviluppo e prospettive della tecnologia", Report ENEA 2002
8. Stankiewicz A., Moulijn J., A., "Process Intensification", *Ind. Eng., Chem., Res.*, 2002, 41, 1920-1924
9. Drioli E. Romano M. Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 1277-1300
10. Stankiewicz A.; Moulijn J.A. Process Intensification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 1920.
11. Stankiewicz A., "Reactive separations for process intensification: an industrial perspective, *Chem. Eng., Proc.*, 42, (2003), 137-144
12. She Y., Dardas Z., Gummalla M., Vanderspurt T., Emerson S., Integrated water gas shift (WGS) Pd membrane reactors for compact hydrogen production systems from reforming of fossil fuels, ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints, 50 (2) (2005), p. 561
13. Xu Z.-Q., Chen Q.-L., Lu G.-Z., The use of membrane reactor in the reaction of ethylbenzene dehydrogenation to styrene, *Petrochemical Technology*, 28 (6) (1999), p. 358-362

14. Assaf E.M., Jesus C.D.F., Assaf J.M., Mathematical modelling of methane steam reforming in a membrane reactor: An isothermic model, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 15 (2) (1998), pp.160-166
15. W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu, Terminology for membranes and membrane processes, *J. Membrane Sci.*, 120 (1996) 149-159
16. J. Coronas, J. Santamaria "Catalytic reactor based on porous ceramic membranes", *Catalysis Today*, 51, 377-389, 1999
17. Ward T. L., Dao T., Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes, *J. Membr. Sci.*, 153 (1999) 211-231
18. Chabot J., Montel J., Sannier J., "Catalyst study for the decontamination of glove-box atmospheres containing tritium at MPC levels", *Fusion Technology* 14 (1988) 933-938
19. Barbieri G., Scura F., Lentini F., De Luca G., Drioli E., "A novel model equation for the permeation of hydrogen in mixture with carbon monoxide through Pd-Ag membranes", *Separation and purification technology*, 2007 (submitted).
20. Brunetti A., Barbieri G., Drioli E., Granato T., Lee K.- H., "A porous stainless steel supported silica membrane for water gas shift reaction", *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 5621– 5626
21. Bernardo P., Algieri C., Barbieri G., Drioli E., "Catalytic (Pt-Y) membranes for the purification of H<sub>2</sub>-rich streams" *Catalysis Today*, 2006, 118(1-2), 90-97
22. V. Violante, E. Drioli, *Reattori catalitici a membrana*, 1994, ENEA – Dipartimento Energia, Settore Fusione Termonucleare Controllata
23. Dittmeyer R., Höllein V., Daub K., "Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 173 (2001) 135–184
24. Mohan K., Govind R., "Analysis of a Cocurrent Membrane Reactor," *AIChE J.*, 32, (1986), 2083-2088
25. Yogeshwar V., Gokhale V., Noble R. D., Falconer J. F., "Effect of Reactant Loss and Membrane Selectivity on a Dehydrogenation Reaction in a Membrane-Enclosed Catalytic Reactor," *J. Membr. Sci.*, 103, (1995), 235-241.
26. Marigliano G., Barbieri G., Drioli E., Equilibrium conversion for a Pd-alloy membrane reactor. Dependence on the temperature and pressure, *Chemical Engineering and Processing*, 42, 3, 2003, 231 - 236
27. Barbieri G., Scura F., Drioli E., "Equilibrium of a Pd-alloy membrane reactor", *Desalination*, 200, 1-3 (2006) 679-680

28. Dautzenberg F., M., Mukherjee, "Process intensification using multifunctional reactors", *Chemical Engineering Science*, 56, (2001), 251-267
29. Stankiewicz A., Moulijn J. A., "Process intensification: Transforming chemical engineering", *Chem. Eng. Prog.* 2000, 96 (1), 22-23.
30. Stankiewicz, A.; Moulijn, J. A., "Process intensification", *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41 (8), 1920-1924.
31. Charpentier J. C., "Process intensification, a path to the future", *Ing. Quim. (Madrid)* 2006, 38 (434), 16-24.
32. Charpentier J. C., "Process intensification by miniaturization", *Chem. Eng. Technol.* 2005, 28 (3), 255-258.
33. Barbieri G., Brunetti A., Granato T., Bernardo P., Drioli E., "Engineering Evaluations of a Catalytic Membrane Reactor for the Water Gas Shift Reaction", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, (2005), 7676-7683.
34. Criscuoli A., Drioli E., "New metrics for evaluating the performance of membrane operations in the logic of process intensification", *Ind. Chem. Eng. Res.*; (2006)
35. Sehested J., "Four challenges for nickel steam-reforming catalysts", *Catalysis Today*, 2006, 111, 103
36. Hu Y. H., Ruckenstein E., "A Comparative Study of Copper-Promoted Water-Gas-Shift (WGS) Catalysts", *Advanced Catalysis*, 2004, 48, 297
37. Temkin M.I., *Advanced Catalysis*, 1979, 28, 263
38. Rhodes C., Huchings G.J., Ward A. M., "Water-gas shift reaction : finding the mechanistic boundary", *Catalysis Today*, 1995, 23, 43.
39. Kumar P., Idem R., "A comparative study of Copper-promoted Water Gas Shift (WGS) catalyst", *Energy & Fuels*, 2007, 21, 522-529
40. T. Giroux, S. Hwang, Y. Liu, W. Ruettinger, L. Shore, "Methanol steam refroming for hydrogen production", *Appl. Catal. B Environ.* 55, 2005, 185.
41. Ruettinger W., Illinich O., Farrauto R., J., "A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications, *Journal of power sources*, 118, (2003), 61-65
42. Ko J. B., Bae C. M., Jung Y. S., Kim D. H., "Cu-ZrO<sub>2</sub> catalysts for water-gas-shift reaction at low temperatures", *Catalysis Letters* Vol. 105, Nos. 3-4, December 2005
43. Fu Q., Weber A., Flytzani-Stephanopoulos M., "Nanostructured Au-CeO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature water-gas shift", *Catalysis Letters* Vol. 77, No. 1-3, 2001

44. Iida H., Igarashi A. "Characterization of a Pt/TiO<sub>2</sub> (rutile) catalyst for water gas shift reaction at low-temperature", *Applied Catalysis A: General* 298 (2006) 152–160
45. Goerke O., Pfeifer P., Schubert K., „Water gas shift reaction and selective oxidation of CO in microreactors“, *Appl. Catal. A Gen.*, 263, 2004, 11.
46. Farrauto R.J., "Introduction to solid polymer membrane fuel cells and reforming natural gas for production of hydrogen", *Appl. Catal. B. Environ.* 56 (2005) 5.
47. Tabakova T., Idakiev V., Andreeva D., Mitov I., "Influence of the microscopic properties of the support on the catalytic activity of Au/ZnO, Au/ZrO<sub>2</sub>, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts for the WGS reaction", *Appl. Catal. A. Gen.* 202, 2000, 91
48. Li Y., Fu Q., Flytzany – Stephanopoulos M., "Low temperature water gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000) 179-191
49. Hilaire S., Wang X., Luo T., Gorte R.J., Wagner J., "A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts" *Applied Catalysis A: General* 215 (2001) 271–278
50. Zerva C., Philippopoulos C.J., "Ceria catalysts for water gas shift reaction: Influence of preparation method on their activity", *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006) 105–112
51. Boccuzzi F., Chiorino A , Manzoli M., Andreeva D., Tabakova T., Ilieva L., Iadakiev V., "Gold, silver and copper catalysts supported on TiO<sub>2</sub> for pure hydrogen production", *Catalysis Today* 75 (2002) 169–175
52. Trimm D.L., "Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application", *Applied Catalysis A: General* 296 (2005) 1–11
53. T. Giroux, S. Hwang, Y. Liu, W. Ruettinger, L. Shore, "Methanol steam reforming for hydrogen production", *Appl. Catal. B Environ.* 55, 2005, 185.
54. M.V. Twigg, *Catalyst Handbook*, second ed., Wolfe Scientific Texts, London, 1989.
55. Andreev A., Idakiev V., Mihajlova D., Shopov D., "Formation of highly active iron oxide catalysts", *Appl. Catal.* 22, 1986, 385.
56. V. Idakiev, D. Mihajlova, B. Kanev, A. Andreev, *React. Kinet. Catal. Lett.* 33 (1987) 119.
57. Costa J. L. R., Marchetti G. S., do Carmo Rangel M., "A thorium-doped catalyst for the high temperature shift reaction" *Catalysis Today* 77 (2002) 205–213

58. Liu Q., Ma W., He R., Mu Z., “Reaction and characterization studies of an industrial Cr-free iron-based catalyst for high-temperature water gas shift reaction”, *Catalysis Today* 106 (2005) 52–56
59. Qi X.M., Flytzani-Stephanopoulos M., *Ind. Eng. Chem. Res.* 43,(2004) 3055.
60. Lima Junior I., Millet J.-M. M., Aouine M., do Carmo Rangel Maria, “The role of vanadium on the properties of iron based catalysts for the water gas shift reaction”, *Applied Catalysis A: General* 283 (2005) 91–98
61. Segua M., A., Aldridge C.,L., US Patent 4.054,644, (1977)
62. Henkel H., J, Koch C., Kostka H., German Patent 2,643,916 (1978)
63. Patt J., Moon D.-J., Phillips C., Thompson L., “Molybdenum carbide catalysts for water–gas shift”, *Catalysis Letters* 65 (2000) 193–195
64. Ovesen C.V., Clausen B.S., Hammershøj B.S., Steffensen G., Askgaard T., Chorkendorff Ib, Nørskov Jens Kehlet, Rasmussen, P.B., Stoltze Per., Taylor, P., "A microkinetic analysis of the water-gas shift reaction under industrial conditions”, *J. Catal.* 158, 1996, 170–180
65. Jakdetchai O., Nakajima T., “Mechanism of the water-gas shift reaction over Cu(110), Cu(111) and Cu(100) surfaces: an AM1-d study”, ”, *J. Mol. Struct. (Theor.)* 619, 2002, 51–58
66. Millar G.J., Rochester C.H., Waugh K.C., “An FTIR study of the adsorption of methanol and methyl formate on potassium-promoted Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts”,*J. Catal.* 142, 1993, 263– 273.
67. Campbell J. S. “Influences of catalyst formulation and poisoning an the activity and die-off of low temperature shift catalysts”, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, Vol. 9, 4, 1970
68. Amadeo N.E., Laborde M.A., Hydrogen production from the low temperature water gas shift reaction: kinetics and simulation of the industrial reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, (1995), 20, 949.
69. Shchibrya G., Morozov N., Temkin M., *Kinet. Catal. URSS* 6 (1965), 1010.
70. Quiney A.S. and Schuurman Y., Kinetic modelling of CO conversion over a Cu/ceria catalyst, *Chemical Engineering Science* (2007), doi:10.1016/j.ces.2007.02.030
71. Moe J. M., “Design of water-gas shift reactors”, *Chemical engineering progress*, vol 58, 3, 33-36
72. Choi Y., Stenger H. G., “Water gas shift reaction kinetics and reactor modelling for fuel cell grade hydrogen”, *Journal of Power Sources* 124 (2003) 432–439

73. Ayastuy J. L., Gutie'rrrez-Ortiz M. A., Gonzalez-Marcos J. A., Aranzabal A., Gonza' lez-Velasco J. R., "Kinetics of the Low-Temperature WGS Reaction over a CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 41-50
74. Sun J., DesJardins J., Buglass J., Liu K., "Noble metalwater gas shift catalysis: Kinetics study and reactor design", *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1259 – 1264
75. Podolski W.F., and Kim Y.G., "Modeling the water gas shift reaction", *Ind. Eng. Process Des. Dev.*, 13,1974, 415
76. Keiski and Salmi, "Stationary and Transient Kinetics of the High Temperature Water-gas Shift Reaction", *Applied Catalysis A: General* 137 (1996)
77. Seok D.R., Hwang S.T., "Recent development in membrane reactors", in *Studies in surface science catalyst: "Future Opportunities in Catalytic and separation Technology"*, Misono M., Morooka Y, Kimura S. (eds), Elsevier (1990), pp 248-267.
78. Kikuchi E., Uemiya C., "Membrane reactor using microporous glass-supported thin film of palladium. Application to the water gas shift reaction".. *Chemistry Letters*, (1989), 189-192,
79. Uemiya C., "The water gas shift reaction assisted by a palladium membrane reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1991), 80, 585-589.
80. Bracht M., Alderliesten P.T., Kloster R., Pruscsek R., Haupt G., Xue E., Ross J.R.H. Ross, Koukou M.K., Papayannakos N., "Water gas shift membrane reactor for CO<sub>2</sub> control in IGCC systems: techno-economic feasibility study", *Energy Conversion Management* (1997), 38, 159-164.
81. Damle A.S., Gangwal S., Venkataraman V. K., "A simple model for water gas shift membrane reactor", *Gas separation and purification* (1994), 8, 2, 101-106.
82. Basile A., Drioli E., Santella F., Violante V., Capannelli G., Vitulli G., "A study on catalytic membrane reactors for water gas shift reaction". *Gas Separation Purification*,(1996), 10, 53-61.
83. Basile A., Criscuoli A., Santella F., Drioli E., "Membrane reactor for water gas shift reaction", *Gas Separation Purification*, 1996, 10, 241-254.
84. Criscuoli A., Basile A., Drioli E., Loiacono O., "An economic feasibility study for water gas shift membrane reactor", *Journal of membrane science*, 181, 2001, 21-27
85. Basile A., Chiappetta G., Tosti S., Violante V., "Experimental and simulation of both Pd and Pd/Ag for a water gas shift membrane reactor". *Separation and Purification Technology* 25, 540-571.
86. Basile A., Paturzo L., Gallucci F., "Co-current and counter-current modes for water gas shift membrane reactor", *Catalysis today*, 2003, 82, 275-281.

87. Chiappetta G., Clarizia G., Drioli E., “Analysis of safety aspects in a membrane reactor”, *Desalination*, 193, (2006) 267–279
88. Barbieri G., Brunetti A., Granato T., Bernardo P., Drioli E., “Engineering Evaluations of a Catalytic Membrane Reactor for the Water Gas Shift Reaction”, *E.; Industrial Engineering & Chemistry Research*, (2005), 44, (20), 7676-7683
89. Brunetti A., Caravella C., Barbieri G., Drioli E., “Simulation study of water gas shift in a membrane reactor”, *Journal on membrane science*, (2007). (Doi: j.memsci.2007.09.009) (In press).
90. Willms R.S., Wilhelm R., Konishi S. “Performance of a palladium membrane reactor using an Ni catalyst for fusion fuel impurities processing”, *Fusion Engineering and Design*, 2003, 28, 397-405.
91. Tosti S., Basile A., Chiappetta G., Rizzello C., Violante V., “Pd-Ag membrane reactors for water gas shift reaction”, *Chemical Engineering Journal*, 2003, 93, 23-30
92. Giessler S., Jordan L., Diniz da Costa J.C., Lu G. Q., “Performance of hydrophobic and hydrophilic silica membrane reactors for the water gas shift reaction”, *Separation and purification technology*, 2003, 32, 255-264
93. Brunetti A., Barbieri G., Drioli E., Lee K.-H., Sea B., Lee D.-W., “WGS Reaction in Membrane Reactor Using a Porous Stainless Steel Supported Silica Membrane”. *Chemical Engineering and Processing*, 46, (2007), 119–126
94. Brunetti A., Barbieri G., Drioli E., Granato T., Lee K.- H., “A porous stainless steel supported silica membrane for water gas shift reaction”, *Chemical Engineering Science*, 62, (2007), 18-20, 5621-5626
95. Barbieri G., Bernardo P.; “Experimental evaluation of hydrogen production by membrane reaction”. In *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations – Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project - Volume 1*, Chapter 22, pp. 385-408. Elsevier, 2004
96. Marigliano G., Barbieri G., Drioli E., “Energy Transport in a Palladium based Membrane Reactor for Methane Steam Reforming Process, *Catalysis Today*, 67, (2001) 85–99
97. Levenspiel, O. *Ingegneria delle Reazioni Chimiche*, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, 2000.
98. Marigliano G., Barbieri G., Drioli E., “Energy Transport in a Palladium based Membrane Reactor for Methane Steam Reforming Process, *Catalysis Today*, 67, (2001) 85–99
99. Sodrè J.R. and Parise J.A.R., “Fluid flow pressure drop through an annular bed of spheres with wall effects”, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 17, (1998) 265-275.



100. Hermann Ch., Quicker P., Dittmeyer R., "Mathematical simulation of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a composite palladium membrane reactor", *J. Membr. Sci.*, 136 (1997) 161-172
101. Scura F., Barbieri G., Drioli E., "H<sub>2</sub> for PEM-FC: effect of CO in the purification by means of Pd-based membranes", *Desalination Volume: 200, Issue: 1-3*, November 20, 2006, pp. 239-241
102. Amadeo N.E., Laborde M.A., "Hydrogen production from the low temperature water gas shift reaction: kinetics and simulation of the industrial reactor", *Int. J. Hydrogen Energy*, 20, (1995), 949-958.
103. Madia G.S., Barbieri G., Drioli E., "Theoretical and experimental analysis of methane steam reforming in a membrane reactor", *Can. J. Chem. Eng.*, 77, (1999), 698-706
104. Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A., in Sandia National Laboratories - Report Chemkin thermodynamic database, 1992
105. Basile A., Chiappetta G., Tosti S., Violante V., "Experimental and simulation of both Pd and Pd/Ag for a water gas shift membrane reactor", *Separation and Purification Technology* 25 (2001) 549–571
106. Brunetti A., Barbieri, G., Drioli, E., Granato T., Lee K.- H., "A porous stainless steel supported silica membrane for water gas shift reaction", *Chemical Engineering Science* 2007. (In press-Doi:10.1016/j.ces.2007.01.054)
107. Lee D.-W., Lee Y.-G., Sea B., Ihm S.-K., Lee K.-H. Improvement in thermal stability of stainless steel supported silica membranes by the soaking–rolling method, *Journal of Membrane Science* 236 (2004) 53–63.
108. Kanazashi M., Asaeda M., Hydrogen permeation characteristics and stability of Ni-doped silica membranes in steam at high temperature, *Journal of Membrane Science*, 271, (2006) 86-93.
109. Imai I., Morimoto H., Tominaga A., Hirashima H., Structural changes in Sol-Gel derived SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> films by exposure to water vapor, *Journal of Sol-Gel science and Technology*, 10, (1997), 45-54.
110. Sea B.-K., Watsnabe M., Kuskabe K., Morooka S., Kim S.-S., .Formation of hydrogen permselective silica membrane for elevated temperature hydrogen recovery from a mixture containing steam, *Gas Separation and Purification*, 10, (1996), 187-195.
111. Lee D.-W., Lee Y.-G., Lee K.-H., Study on the variation of the morphology and separation behavior of the stainless steel supported membrane at high temperature, *Journal of membrane science*, 220, (2003), 137-153.



112. Lee D.-W., Lee Y.-G., Sea B.-K., Lee S.-K, Lee K.-H., Improvement in thermal stability of stainless steel supported silica membranes by the soaking–rolling method, *Journal of membrane science*, 236, (2004), 53-63
113. Barbieri G., Bernardo P., Drioli E., Lee D.-W., Lee Y.-G., Sea B.-K., Lee S.-K, Lee K.-H., Hydrogen production using membrane reactors, *Korean membrane journal*, 5, (2003), 68-74.
114. Shu J., Grandjean B.P.A., Van Neste A., Kaliaguine S., “Catalytic palladium-based membrane reactors: a review”, *Can. J. Chem. Eng.* 69 (1991) 1036
115. Gasteiger H. A., Mathias M. F. “Fundamental research and development challenges in polymer electrolyte fuel cell technology”, General Motors Corporation Report
116. Passalacqua E., Lufrano F., Squadrito G., Patti A., Giorni L., “Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance”, *Electrochimica Acta* (2001), 46, 799 – 805.
117. Scott K., Shukla A.K., “Polymer electrolyte membrane fuel cells: Principles and advances”, *Reviews in Environmental Science & Bio/Technology*, 3, (2004), 273-280
118. Barbir F., “PEM Fuel Cell: Theory and Practice”, 2005 Elsevier
119. Brunetti A., Caravella C., Barbieri G., Drioli E., “Simulation study of water gas shift in a membrane reactor”, *Journal on membrane science*, 2007. (Accepted)
120. Barbieri G., Bernardo P.; “Experimental evaluation of hydrogen production by membrane reaction”. In *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations – Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project - Volume 1*, Chapter 22, pp. 385-408. Elsevier, 2004.
121. Xue E., O’Keefe M., Ross J.R.H., “Water–gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur”, *Catalysis Today* 30 (1996) 107–118.
122. Figueiredo R. T., Ramos A. L. D, Carvalho de Andrade H. M., Fierro J.L.G., “Effect of low steam/carbon ratio on water gas shift reaction”, *Catalysis Today* 107–108 (2005) 671–675

## Lavori pubblicati

### Lavori pubblicati su riviste internazionali

Barbieri G., **Brunetti A.**, Granato T., Bernardo P., Drioli E., “Engineering Evaluations of a Catalytic Membrane Reactor for the Water Gas Shift Reaction”, E.; *Industrial Engineering & Chemistry Research*, (2005), 44, (20), 7676-7683

Barbieri G., **Brunetti A.**, Scura F., Lentini F., Agostino R.G., Kim M.-J., Formoso V., Drioli E., Lee K.-H., “A Pd doped PVDF hollow fibre for the dissolved oxygen removal process”, *Korean Membrane Journal* Vol.8 No.1, (2006), 12

**Brunetti A.**, Barbieri G., Drioli E., Lee K.-H., Sea B., Lee D.-W., “WGS Reaction in Membrane Reactor Using a Porous Stainless Steel Supported Silica Membrane”. *Chemical Engineering and Processing*, 46, (2007), 119–126

**Brunetti A.**, Barbieri, G., Drioli, E., Granato T., Lee K.- H., “A porous stainless steel supported silica membrane for water gas shift reaction”, *Chemical Engineering Science*, 62, (2007), 18-20, 5621-5626

**Brunetti A.**, Barbieri G., Drioli E., “A PEM-FC and H<sub>2</sub> membrane purification integrated plant”, *Chemical Engineering and Processing*, (2007), (In press - doi:10.1016/j.cep.2007.03.015)

**Brunetti A.**, Caravella C., Barbieri G., Drioli E., “Simulation study of water gas shift in a membrane reactor”, *Journal on membrane science*, 2007, Vol 306/1-2 pp 329-340.

Barbieri G., **Brunetti A.**, Tricoli G., Drioli E., “Hydrogen production in a membrane reactor: experimental analysis of Water Gas Shift”, (in preparation)

### Capitoli di libri

Barbieri G., Scura F., **Brunetti A.**, *Series “Membrane Science and Technology”, Volume 13 “Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications”*; Chapter 9 - “Mathematical modelling of Pd-alloy membrane reactors”, 2008 – Elsevier B.V., Edited by R. Mallada and M. Menendez (ISSN 0927-5193, DOI: 10.1016/S0927-5193(07)13009-6). (In press)

## Publicazioni in atti di convegno

**Brunetti A.**, Barbieri G., Drioli E., “A PEMFC and H<sub>2</sub> membrane purification integrated plant”, *Desalination* Volume: 199, Issue: 1-3, November 20, 2006, pp. 156-158. *Euromembrane 2006 Conference, Giardini Naxos-Taormina (ME), September 23-28, 2006.* (Oral presentation)

**Brunetti A.**, Barbieri, G., Drioli, E., Lee K.- H., Sea B.-K., Lee D.-W., “Porous Stainless Steel supported Silica Membrane for WGS reaction”, *Desalination*, Volume: 200, Issue: 1-3, November 20, 2006, pp. 681-683. *Euromembrane 2006 Conference, Giardini Naxos-Taormina (ME), September 23-28, 2006.* (Poster communication)

**Brunetti A.**, Barbieri G., Drioli E., “Engineering approach for the WGS reaction in a catalytic membrane reactor” *Proceedings of 4th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Mediterranean Countries*, Israel, January 9-11, 2006 (Oral presentation).

**Brunetti A.**, Barbieri, G., Drioli, E., Lee K.- H., “A porous stainless steel supported silica membrane for water gas shift reaction”, *Proceedings of 19th International Symposium on Chemical Reaction Technology - ISCRE 19 "From Science to Innovative Engineering"*, September 3-6, 2006 in Potsdam/Germany, *Short paper.* (Poster communication)

## Atti di Convegno

Formisani B., Girimonte R., **Brunetti A.**, “Fluidizzazione di miscele di due componenti solidi” *Convegno GRICU 2004 “Nuove frontiere di applicazione delle metodologie dell’Ingegneria chimica”*. Ischia, September 11 – 14, 2004 (Poster communication)

**Brunetti A.**, Barbieri G., Drioli E., “Engineering design of a catalytic membrane reactor for water gas shift reaction”, *7<sup>th</sup> International conference on catalysis in membrane reactors*, Cetraro, September 11 – 14, 2005. (Poster communication)

**Brunetti A.**, G. Barbieri, Drioli E., “Engineering approach for the water gas shift reaction in a catalytic membrane reactor”, *Summer school of the European Membrane Society: "Inorganic Membranes: preparation, characterization and Applications"*, Jaca (Spain), 4-9 September 2005. (Poster communication)

**Brunetti A.**, Barbieri G., Drioli E., “Evaluation design of a catalytic membrane reactor for water gas shift reaction”, *International Conference H2 WWW*, Mondello (Palermo), October, 16-19, 2005. (Oral Presentation)

Barbieri, G., **Brunetti A.**, Lentini F., Agostino R., Kim M.-J., Formoso V., Drioli E., Lee K.- H., “Characterization and Testing Of Pd-Doped PVDF Hollow Fibers For Dissolved Oxygen Removal”, *ECI Conference “Advanced Membrane Technology III”*, 12-15 June 2006, Cetraro CS - Italy. (Poster communication).

**Brunetti A.**, Barbieri, G., Drioli, E., Lee K.- H., “A porous stainless steel supported silica membrane for water gas shift reaction”, *19th International Symposium on Chemical Reaction Technology - ISCRE 19 "From Science to Innovative Engineering"*, September 3-6, 2006 in Potsdam/Germany. (Poster communication).

**Brunetti A.**, “ WGS reaction in a membrane reactor”, *Network Young Membrains, 8<sup>th</sup> meeting*, September 21-23, University of Calabria, Rende CS. (oral presentation).

**Brunetti A.**, Caravella A., Barbieri G., Drioli E., “Simulation study of water gas shift reaction in a catalytic membrane reactor”, *MCCEE - First Mediterranean Congress Chemical Engineering for Environment*, Venice, San Servolo, October 4 - 6, 2006. (oral presentation).

Barbieri, G., **Brunetti A.**, F.Scura, Lentini F., Agostino R., Kim M.-J., Formoso V., Drioli E., Lee K.- H., “A Pd doped PVDF hollow fiber for the dissolved oxygen removal process”, *V Italy-Korea Workshop*, 29-30 September 2006, Giardini Naxos – Taormina (Me)- Italy. (oral presentation).

Barbieri, G., **Brunetti A.**, F.Scura, Drioli E., “Catalytic membrane reactors in hydrogen production”, *III Forum S&T Korea-Italy, Seoul – Republic of South Korea*, April 19-20, 2007. (Oral presentation)

Barbieri G., Tricoli G., **Brunetti A.**, Drioli E., “High purity hydrogen production in a Pd-Ag membrane reactor”, *ECCE6 - European Congress on Chemical Engineering – 6*, Copenhagen, 16-21 September, 2007, (oral presentation)

**Brunetti A.**, Barbieri G., Caravella C., Drioli E., “ Membrane Reactors for Process Intensification”, *EPIC - European Process Intensification Conference*, 2007, Copenhagen, 19-20 September, 2007, (oral presentation)

**Brunetti A.**, Caravella C., Barbieri G., Drioli E., “Effect of membrane selectivities on WGS reaction in a non-isothermal membrane reactor”, *ICheaP-8 The eight International Conference on Chemical & Process Engineering*, ISCHIA Island Gulf of Naples 24- 27 June 2007, (oral presentation)

**Brunetti A.**, Barbieri G., Tricoli G., Drioli E., “A combined membrane reactor for water gas shift reaction” *ICCMR8 – 8th International conference on catalysis in membrane reactors*, Kolkata (India), December 16 – 21, 2008 (Accepted as oral presentation)

## Partecipazione a Convegni

Convegno *GRICU 2004* “Nuove frontiere di applicazione delle metodologie dell’Ingegneria chimica”. Ischia, September 11 – 14, 2004

*Summer school of the European Membrane Society: ”Inorganic Membranes: preparation, characterization and Applications”*, Jaca (Spain), 4-9 September 2005.

*ICCMR7* - 7th International conference on catalysis in membrane reactors, Cetraro, September 11 – 14, 2005

*ECI Conference* “Advanced Membrane Technology III”, 12-15 June 2006, Cetraro CS - Italy.

*EUROMEMBRANE2006* - 23-28 September 2006, Giardini Naxos – Taormina (Me)-Italy

*V Italy-Korea Workshop*, 29-30 September 2006, Giardini Naxos – Taormina (Me)-Italy.

*Winter school – Hyschool – The Hydrogen production, storage, uses”*, January 21-24, Bardonecchia (TO) - Italy

*ICheaP-8* The eight International Conference on Chemical & Process Engineering, ISCHIA Island Gulf of Naples 24- 27 June 2007